



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

RENATO VESSECCHI LOURENÇO

**“CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO COMPORTAMENTO
TÉRMICO DE LODO PROVENIENTE DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA”**

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP
2011



RENATO VESSECCHI LOURENÇO

**“CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DO
COMPORTAMENTO TÉRMICO DE LODO
PROVENIENTE DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA”**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas- IBILCE,
da Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho” como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química

Orientação: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kobelnik

SÃO JOSÉ DO RIO PRETO - SP

2011

Lourenço, Renato Vessecchi.

Caracterização e estudo do comportamento térmico de lodo proveniente da indústria sucroalcooleira / Renato Vessecchi Lourenço. - São José do Rio Preto: [s.n.], 2011.

87 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Clovis Augusto Ribeiro

Coorientador: Marcelo Kobelnik

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de

Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química analítica. 2. Análise térmica. 3. Resíduos agrícolas. 4. Lodo aeróbio. 5. Lodo anaeróbio. I. Ribeiro, Clovis Augusto. II. Kobelnik, Marcelo. III. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 62-665.9:543.57

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Kobelnik

Universidade Estadual Paulista – UNESP – Instituto de Química – Araraquara

Orientador -

Prof. Dr. José Paschoal Batistuti

Universidade Estadual Paulista – UNESP – Faculdade de Farmácia – Araraquara

-Membro Examinador-

Prof^a. Dra Lidia Maria de Almeida Plicas

Universidade Estadual Paulista – UNESP – Ibilce – São Jose do rio Preto

-Membro Examinador-

Na medida em que o homem cria, recria e decide , vão se formando as épocas históricas. E é também criando, recriando e decidindo que resolve como participar nessas épocas. É por isso que obtém o melhor resultado toda vez que, integrando-se no espírito delas, se apropria de seus temas e reconhece suas tarefas concretas. Ponha-se ênfase, desde já na necessidade permanente de uma atitude crítica a única com a qual o homem poderá apreender os temas e tarefas de sua época e ir se integrando nela. '

PAULO FREIRE

AGRADECIMENTOS

Ao Profº. Dr. Marcelo Kobelnik pela imensa contribuição na realização deste trabalho.

Ao Profº. Dr. Clovis Augusto Ribeiro pela confiança.

Ao Profº. Dr. Fernando Luis Fertoni que sempre me ajudou e apoiou durante este projeto.

Aos familiares pelo incentivo que me deram.

A Andreza minha esposa e amiga em todos os momentos.

Aos amigos do laboratório e companheiros de trabalho.

Ao querido amigo Leonardo Savazzi que muito me ajudou e contribuiu neste trabalho.

RESUMO

A indústria sucroalcooleira gera uma grande quantidade de lodo, o qual deve ser descartado de forma adequada. Na indústria sucroalcooleira o tratamento de efluentes pode ser realizado com o auxílio de um reator anaeróbio (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*- UASB). Este sistema produz aglomerados compactos de microrganismos anaeróbios em formato de grânulos, sendo estes os responsáveis pela decomposição da matéria orgânica em biogás. Assim, os microrganismos atuam como um poderoso biocatalisador capaz de converter altas taxas de matéria orgânica em metano. Devido a melhorias para o sistema UASB, uma nova série de reatores chamados *Expanded Granular Sludge Bed* (EGSB) foram desenvolvidos, entre as quais a tecnologia do reator de circulação interna (IC), que permite uma diluição eficaz de mistura e do efluente que entra no reator, ou seja, um melhor condicionamento da matéria orgânica a ser processada. Tendo em vista estes resíduos, aeróbio e anaeróbio, amostras destes lodos foram analisadas. Ambas as amostras foram caracterizadas, utilizando termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X pelo método do pó (DRX), absorção atômica e outras técnicas analíticas de bancada (pH, DQO, temperatura, oxigênio dissolvido e resíduos sedimentáveis) . Os resultados a partir das curvas TG-DTA e DSC forneceram informações a respeito da desidratação e decomposição térmica destas amostras. Os espectros de FTIR sugerem a presença de grupos hidroxila devido à hidratação destes compostos; grupos carboxilatos e carboidratos proveniente de ácidos húmicos. Os difratogramas de raios X mostraram linhas de difração, sugerindo que estes compostos são cristalinos devido à presença de diferentes óxidos de alguns metais. Os valores da energia de ativação (E_a) dos compostos foram obtidos a partir das curvas

termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico, com massas de amostra em torno de 10mg, em cadinho aberto. Os dados obtidos foram avaliados a partir das equações propostas por Capela e Ribeiro. Observou-se que a energia de ativação, para a desidratação de ambas as amostras tem o mesmo comportamento e que a decomposição térmica apresenta comportamento cinético diferente.

Palavras chave: Lodo aeróbio, lodo anaeróbio, caracterização térmica, difração de raios X.

ABSTRACT

The sugarcane industry in the Brazil show a great amount of generated sludge which should be utilized adequately. In the sugarcane industry, the effluents can be treated within of an anaerobic reactor (Up flow Anaerobic Sludge Blanket - UASB). This system produces granules agglomerated compact of anaerobic microorganisms (granules) which are responsible for the decomposition of the organic matter in biogas. Like this, these act as a powerful biocatalyst. Due to improvements for the system UASB, a new series of reactors called Granular Expanded Sludge Bed (EGSB) were developed, with technology for internal circulation (IC), which allows an effective dilution of mixture and of the effluent that enters in the reactor. In other words, a better conditioning of the organic matter is obtained. Then, two sludge samples, aerobic and anaerobic, were obtained. Both samples were characterized, using thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), differential scanning calorimetry (DSC), spectroscopic of absorption in infrared (FTIR), scanning microscopy electronic (SEM), X-ray diffraction patterns (DRX) and atomic absorption. The results obtained from TG-DTA and DSC curves, supplied information on the dehydration and thermal decomposition of these samples. The infrared absorption suggest that the are hydroxyl groups due to hydration of these compounds and carboxylic, and carbohydrates originating from humics. The X-ray diffraction patterns showed that these sludge's have diffraction lines, suggesting that these compounds are crystalline due to presence of different metal oxides. The values of the activation energy (E_a) of these compounds were obtained from thermogravimetric curves in atmospheres of nitrogen and carbonic gas, with masses around of 10mg, in open crucible. The obtained applying the isoconversional method proposed by Capela and Ribeiro. It was observed that the

activation energy, for the dehydration of both samples has the same feature and that the thermal decomposition show different kinetic behavior.

Keywords: Sludge, thermal behavior, X-ray powder diffraction

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

1.1	INTRODUÇÃO	17
-----	------------------	----

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

2.1	ALCOOL (etanol) CANA DE AÇÚCAR COMO COMBUSTÍVEL	20
2.1.1	PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIO.....	22
2.1.2.2	MICROBIOLOGIA E BIOQUÍMICA DA DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	23
2.1.3	PROCESSO DE DIGESTÃO AERÓBIO.....	26
2.1.4.	SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAL.....	27

CAPÍTULO III – OBJETIVOS

3.1	OBJETIVO GERAL.....	37
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37

CAPÍTULO IV – PARTE EXPERIMENTAL

4.1	REAGENTES UTILIZADOS.....	39
4.2	COLETAS DAS AMOSTRAS.....	39
4.3	DETERMINAÇÃO DO pH.....	40
4.4	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	40
4.5	DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE OXIGENIO DISSOLVIDO E TEMPERATURA.....	40
4.6	DETERMINAÇÃO DE RESÍDUOS SEDIMENTÁVEIS (R.S).....	41
4.7	ABERTURA DAS AMOSTRAS PARA ABSORÇÃO ATÔMICA.....	41
4.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	42
4.9	CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS UTILIZADAS PARA O USO DA TERMOGRAVIMETRIA (TG) E DA ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	43
4.10	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	43
4.11	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	43
4.12	ABSORÇÃO ATÔMICA.....	44

CAPITULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS COMPOSTOS.....	46
5.2	ANÁLISE DE METAIS POR ABSORÇÃO ATOMICA.....	50
5.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE INDUSTRIAL.....	52
5.4	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	54
5.5	CURVAS TERMOANALITICAS EM AR SINTÉTICO, EM NITROGÊNIO E GÁS CARBONICO DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	57
5.5.1	Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do composto anaeróbio.....	59
5.5.1.1	Energia de ativação ($E_a/kJ mol^{-1}$) do composto anaeróbio	62
5.5.2	Curvas TG/DTG, TG-DTA e DSC do composto aeróbio.....	66
5.5.2.1	Energia de ativação ($E_a/kJ mol^{-1}$) do composto aeróbio.....	68

CAPÍTULO VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

6.1	CONCLUSÕES.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74

ANEXOS (Artigo Publicado)

LISTA DE FIGURAS

Fluxograma 1: Etapas de uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE)

Figura 1: Esquemática do processo de digestão anaeróbio.

Figura 2: Caixa de Areia.

Figura 3: Lagoa de equalização.

Figura 4: Sistema Anaeróbio Completo.

Figura 5: Esquema de funcionamento Reator anaeróbio IC: Fonte: Driessen, 1996.

<http://www.paques.nl/pageid=203/BIOPAQ%C2%AEIC.html>.

Figura 6: Lagoa de Aeração entrada do efluente e vista aérea.

Figura 7: Decantador de lodo aeróbio.

Figura 8: Entrada da lagoa de polimento.

Figura 9: Represa.

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de anaeróbio
(100 X).

Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de anaeróbio
(1000 X).

Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de aeróbio (100
X).

Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de aeróbio (500
X).

Figura 14: Difratoograma padrão de raios-X dos lodos: anaeróbio e aeróbio *in natura*.

Figura 15: Difratoograma padrão de raios-X dos lodos após calcinação: anaeróbio e
aeróbio.

Figura 16: Tubulação de água de bruta, retorno da torre de resfriamento.

Figura 17: Espectro de Absorção na Região do Infravermelho de lodo de anaeróbio.

Figura 18: Espectro de Absorção na Região do Infravermelho de lodo de aeróbio.

Figura 19: Curvas TG/DTG e DTA do lodo anaeróbio, com massa de 9,530mg, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 20: Curvas DSC do lodo anaeróbio com massa em torno de 3mg em atmosfera de ar sintético, cadinho de alumínio sem tampa e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 21: Curvas TG/DTG do lodo anaeróbio, em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

Figura 22: Curvas TG/DTG do lodo anaeróbio, em atmosfera de gás carbonico com razão de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

Figura 23: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da desidratação do composto anaeróbio.

Figura 24: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da decomposição do composto anaeróbio.

Figura 25: Curvas TG/DTG do lodo anaeróbio, em atmosfera de gás carbonico e nitrogênio com razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

Figura 26: Curvas TG/DTG e DTA do lodo aeróbio, com massa de 9,974mg, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 27: Curvas DSC do lodo aeróbio com massa em torno de 3mg em atmosfera de ar sintético, cadinho de alumínio sem tampa e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 28: Curvas TG/DTG do lodo aeróbio, em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

Figura 29: Curvas TG/DTG do lodo aeróbio, em atmosfera de gás carbônico com razão de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

Figura 30: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da desidratação do composto aeróbio.

Figura 31: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da decomposição do composto aeróbio.

Figura 32: Curvas TG/DTG do lodo aeróbio, em atmosfera de gás carbonico e nitrogênio em razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de reagentes.

Tabela 2 - Concentração (mg/kg) dos metais das amostras de lodo de aeróbio e anaeróbio.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas do efluente industrial.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos da ETE.

Tabela 5 - Prováveis grupos funcionais atribuídos às bandas de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos compostos estudados e seus números de onda, em cm^{-1} .

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AGV	=	Ácido graxo volátil
UASB	=	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
EGSB	=	Expanded Granular Sludge Bed
cm ⁻¹	=	centímetro inverso, centímetro recíproco
dm/dt	=	derivada primeira da curva TG em função da temperatura ou tempo
DTA	=	análise térmica diferencial
DTG	=	termogravimetria derivada
DSC	=	calorimetria exploratória diferencial
DQO	=	demanda química de oxigênio
E _a	=	energia de ativação (kJ/mol ⁻¹)
ETE	=	estação de tratamento de efluentes
ETA	=	estação de tratamento de águas
FTIR	=	infravermelho com transformada de Fourier
m ³	=	metros cúbicos
N.A	=	não aplicável
N.D	=	não determinado
O.D	=	oxigênio dissolvido
pH	=	potencial hidrogeniônico
ppm	=	parte por milhão
R.S	=	Resíduos sedimentáveis
SEM	=	scanning electronic microscopy (microscopia eletrônica de varredura)
TG	=	termogravimetria
Δm	=	variação de massa
ΔT	=	variação de temperatura
α	=	grau de conversão

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente produção de carros *flexfuel* e a co-geração de energia a partir da queima do bagaço da cana, têm promovido um impulso na agroindústria brasileira. O setor sucroalcooleiro apresentou-se totalmente positivo a estas diversificações, pois o etanol, que é um biocombustível, é produzido a partir da fermentação alcoólica da cana de açúcar. (DORNELLES; RODRIGUES, 2006) Assim, o mesmo pode ser considerado uma fonte de energia limpa, considerando também que a biomassa gerada durante a produção do etanol também pode ser utilizada na geração de energia elétrica (DANTAS, 2010). Apesar destes fatores positivos, a indústria sucroalcooleira também produz subprodutos que são gerados durante a fabricação do etanol, principalmente os lodos resultantes do processo de tratamento dos efluentes da indústria (KHURSHEED; KAZMI, 2011).

Os lodos provenientes de tratamento de águas residuais podem ser utilizados como uma fonte de nutrientes para a agricultura. Isto pode parecer, à primeira vista, uma alternativa simples e vantajosa, no entanto, esta alternativa deve ser conduzida de uma maneira controlada, porque essa prática pode levar ao acúmulo de metais no solo. A utilização de lodos como fertilizantes em diferentes tipos de culturas tem demonstrado ser satisfatórios (NOGUEIRA et al, 2006), (MENEZES et al, 2002).

Outras formas de aproveitamento do lodo é sua utilização como combustível; OTTERO et al., (2006, 2008) trazem em seus trabalhos estudos a respeito da pirólise do lodo de esgotos, observando a ocorrência de uma grande liberação de energia durante o processo de combustão. A adição de lodo de esgotos com carvão não provoca diminuição na quantidade de energia liberada, viabilizando desta forma sua utilização nas caldeiras industriais (ISCHIA et al., 2007). Esta alternativa pode ser viável às estações de tratamento de efluentes (ETE), pois o lodo gerado torna-se útil como combustível para indústrias.

Na indústria sucroalcooleira o tratamento de efluentes é frequentemente realizado em um reator anaeróbio (UASB). Este sistema tem um princípio muito simples de trabalho, no qual microorganismos anaeróbios formam aglomerados compactos granuláveis, os quais, por sua vez, são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica em biogás. Assim, estes atuam como poderosos biocatalisadores (VERSTRAED et al, 2006). No entanto, o desenvolvimento destes grânulos ocorre através de uma combinação de bactérias metanogênicas na região interna e, bactérias acidogênicas na região externa, que produz um sólido como resíduo final (PINTO, 1999). A busca incessante em melhorias para o sistema UASB, dentre as quais tecnologia do reator de circulação interna (IC), conduziu a uma nova

família de reatores denominada “Expanded Granular Sludge Bed” (EGSB), sendo estes mais modernos e com melhor desempenho (DRIESSEN et al, 1994 - 2003). Este sistema, de circulação interna (IC), permite uma diluição eficaz de mistura e do efluente que entra no reator, ou seja, um melhor condicionamento da matéria orgânica a ser processada. O contato efetivo entre o biocatalisador e o material de lodo a serem processados, permite maior conversão de carga orgânica em biogás (PINTO, 1999).

Neste trabalho, relatamos a caracterização de amostras de lodos provenientes de sistemas aeróbio e anaeróbio. Estas amostras foram investigadas por diferentes técnicas, tais como, termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), além de outras técnicas analíticas. Os resultados ora obtidos estão dispostos nessa dissertação, sendo parte desses, recentemente, publicados em periódico de circulação internacional (LOURENÇO et al, 2011).

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 REVISÃO DA LITERATURA

Nos próximos parágrafos serão abordadas algumas peculiaridades com relação ao processo de produção industrial do etanol, os resíduos químicos gerados e algumas formas para o seu tratamento. Um breve histórico do interesse pelo uso do etanol como combustível alternativo também é apresentado.

2.1.1 Álcool (etanol) de cana-de-açúcar como combustível

A possibilidade de se usar o álcool (etanol) de cana-de-açúcar como combustível automotivo é conhecida há mais de um século, mas até os anos 70, a disponibilidade de derivados de petróleo e seu baixo preço desestimulavam seu emprego. Em outubro de 1973, o risco de desabastecimento energético foi eminente, neste período, houve o interesse mundial por fontes alternativas de energia, o que levou vários países a buscarem soluções mais adequadas. Com a crise internacional do petróleo, os custos com importação saltaram substancialmente, este impacto provocou um déficit na balança comercial.

José Tobias Menezes no seu livro “Etanol, o Combustível do Brasil” (1980), alertou para que se estudasse a utilização de fontes não convencionais de energia para fornecer subsídios ao novo governo. Um grupo de trabalho preparou um documento intitulado Fotossíntese como fonte de energia, entregue ao Conselho Nacional de Petróleo em março de 1974, que se tornaria a semente do Programa Nacional do Álcool (Proálcool). O estudo combinava as preferências do Instituto do Açúcar e do Álcool pela produção de álcool direto em destilarias autônomas e da Copersucar, pelo aproveitamento da capacidade ociosa das destilarias anexas às usinas açucareiras (MENEZES, 1980).

Durante visita ao Centro Tecnológico da Aeronáutica, em junho de 1975, em São José dos Campos, o então presidente Geisel demonstrou especial interesse nos trabalhos desenvolvidos pelo professor Urbano Ernesto Stumpf sobre a adaptação dos motores para uso da mistura gasolina-álcool e da conversão desses motores para uso exclusivo do álcool. O então presidente do Brasil acreditou na viabilidade do uso do álcool como combustível, sendo decisiva a posição do governo federal, a favor do Proálcool, (SILVA; FISCHETTI, 2008).

Os principais efeitos do uso do álcool (puro ou misturado com gasolina) nos centros urbanos foram a eliminação do chumbo na gasolina e a redução das emissões do monóxido de carbono.

Passados 30 anos após sua criação, o Proálcool ensejou a geração de cerca de um milhão de empregos diretos no País e alguns milhões de indiretos - aproximadamente 80% deles na área agrícola. Além disso, os custos de produção do açúcar e do álcool nas indústrias brasileiras são mais eficientes e competitivos quando comparados aos mesmos produtos obtidos pelo uso de outras fontes, como por exemplo, a beterraba e o milho (BERTELLI, 2005).

Nos últimos anos, alguns grupos de pesquisa têm devotado parte de seus estudos na produção de bioenergia, sendo esses grupos estimulados por agências de fomento. Um exemplo é o programa BIOEN-FAPESP, que articula atividades de pesquisa e desenvolvimento utilizando laboratórios acadêmicos e industriais para promover o avanço do conhecimento e sua aplicação em áreas relacionadas à produção de bioenergia no Brasil, sendo estes em sua maioria na produção do etanol (SACOMANO-FILHO; KRIEGER, 2011). Entretanto, os estudos relacionados ao tratamento dos resíduos produzidos a partir desse processo ainda são escassos (KHURSHEED; KAZMI, 2011). Neste sentido, faz-se necessário o conhecimento do tratamento dos resíduos formados a partir da produção desse biocombustível, o que é tema desse trabalho.

2.1.2 Processo de Digestão Anaeróbia

2.1.2.1 Aspectos gerais

O processo de biodigestão anaeróbia é considerado uma opção de tratamento biológico, capaz de produzir alta eficiência energética; oriunda da conversão de matéria orgânica em biogás, além da produção de biofertilizantes e redução de microrganismos patogênicos. As conversões de compostos orgânicos em gás combustível em processo anaeróbio datam desde o ano de 1776, quando o pesquisador Alessandro Volta observou que a decomposição de restos de vegetais em pântanos favorecia a produção de gás metano em condições de anaerobiose (NOGUEIRA, 1992).

Segundo Nogueira (1992), em 1857 em Bombaim, Índia, construiu-se a primeira planta de tratamento de resíduos orgânicos visando a produção de gás combustível para um hospital de Hansenianos. Nessa mesma época, pesquisadores da Alemanha e França estabeleceram bases teóricas e experimentais da biodigestão anaeróbia. Posteriormente, em 1939, na Índia houve a popularização desse processo, quando o Instituto Indiano de Pesquisa Agrícola, em Kampur, desenvolveu a primeira usina de gás a partir de esterco.

A crise energética ocorrida no Brasil na década de 70 despertou o interesse governamental e de pesquisadores em viabilizar novas matrizes energéticas alternativas, com isso a tecnologia da biodigestão anaeróbia passou a ser difundida (HOBSON; WHEATLEY, 1993). O qual continua sendo alternativa viável, devido a sua capacidade de estabilizar matéria orgânica, e a necessidade cada vez maior de se preservar o meio ambiente (SEGHEZZO et al. 1998)

2.1.2.2 Microbiologia e bioquímica da digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia envolve a degradação e estabilização da matéria orgânica, levando à formação de metano e produtos inorgânicos incluindo, o dióxido de carbono. Segundo Kelleher et al. (2002), a digestão anaeróbia pode ser representada de um modo geral, pela Equação (I).



Os processos anaeróbios têm sido propostos como uma alternativa viável para o tratamento de resíduos líquidos com alta ou média concentração de cargas orgânicas poluentes (HICKEY et al., 1992). Diversos resíduos orgânicos têm sido tratados com sucesso mediante digestão anaeróbia, como esgoto doméstico, resíduos industriais, de abatedouros, vegetais, esterco e biomassa agrícola (GUNASELAN, 1997; KELLEHER et al., 2002).

A digestão anaeróbia de resíduos apresenta algumas finalidades como: remoção da carga orgânica poluente, redução dos microrganismos patogênicos, produção de biogás e produção de biofertilizantes mais estáveis, mais ricos em nutrientes assimiláveis e com melhores qualidades sanitárias em relação ao material original (KELLEHER et al., 2002; SOUZA, 1984). A decomposição anaeróbia da matéria orgânica a metano é um processo biológico conduzido em diferentes fases por vários tipos de microrganismos que agem simbioticamente (VIÑAS; MARTINEZ; BASELLI, 1993). Dentre os quais ocorre pela ação de quatro tipos de microrganismos: hidrolíticos, acidogênicos, acetogênicos e metanogênicos (GARCIA; PATEL; OLLIVIER, 2000; VEEKEN; HAMELERS, 1999).

O processo de digestão anaeróbia é responsável pela degradação de moléculas complexas em monômeros simples, como açúcares, aminoácidos e peptídeos. Este processo ocorre através da hidrólise dos substratos orgânicos pela ação das bactérias fermentativas (GARCIA; PATEL; OLLIVIER, 2000; METCALF; EDDY, 2003). Os processos bioquímicos de fermentação e hidrólise no ambiente anaeróbio são realizados por bactérias anaeróbias facultativas. Em estudos realizados por METCALF et al, 2003, foram isoladas em reatores os seguintes microorganismos: *Clostridium sp.*, *Peptococcus anaerobus*, *Bifidobacterium sp.*,

Desulphovibrio sp., *Corynebacterium sp.*, *Lactobacillus*, *Actinomyces*, *Staphylococcus*, e *Escherichia coli*.

Os monômeros simples são convertidos a dióxido de carbono, hidrogênio e ácidos graxos voláteis, tais como acético, propílico e butírico pela ação das bactérias acidogênicas, sendo os ácidos graxos voláteis (AGV) os principais produtos intermediários (SACHS et al., 2003; SOLERA; ROMERO; SALES, 2002; SOUZA, 1984).

Um grupo de bactérias denominado acetogênicas é responsável pela oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as arqueas metanogênicas. Os produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são o hidrogênio, dióxido de carbono e acetato. Na etapa final do processo de digestão anaeróbia, as arqueas metanogênicas convertem os substratos fornecidos pelas bactérias fermentativas em metano e dióxido de carbono. Dois grupos principais de arqueas estão envolvidos na produção de metano. O primeiro, as metanogênicas acetoclásticas que produzem metano a partir do acetato, e o segundo as hidrogenotróficas que utilizam o hidrogênio como doador de elétrons e o dióxido de carbono como acceptor na produção de metano (CHERNICHARO, 1997; METCALF; EDDY, 2003).

Segundo Sachs et al. (2003), as principais reações para formação do metano são descritas na Figura 1. Aproximadamente 70% de todo o metano produzido no processo de digestão anaeróbia provém da fase acetogênica, onde o grupo metil é reduzido a metano e o grupo carboxílico é oxidado a gás carbônico (McCARTY; MOSEY, 1991).

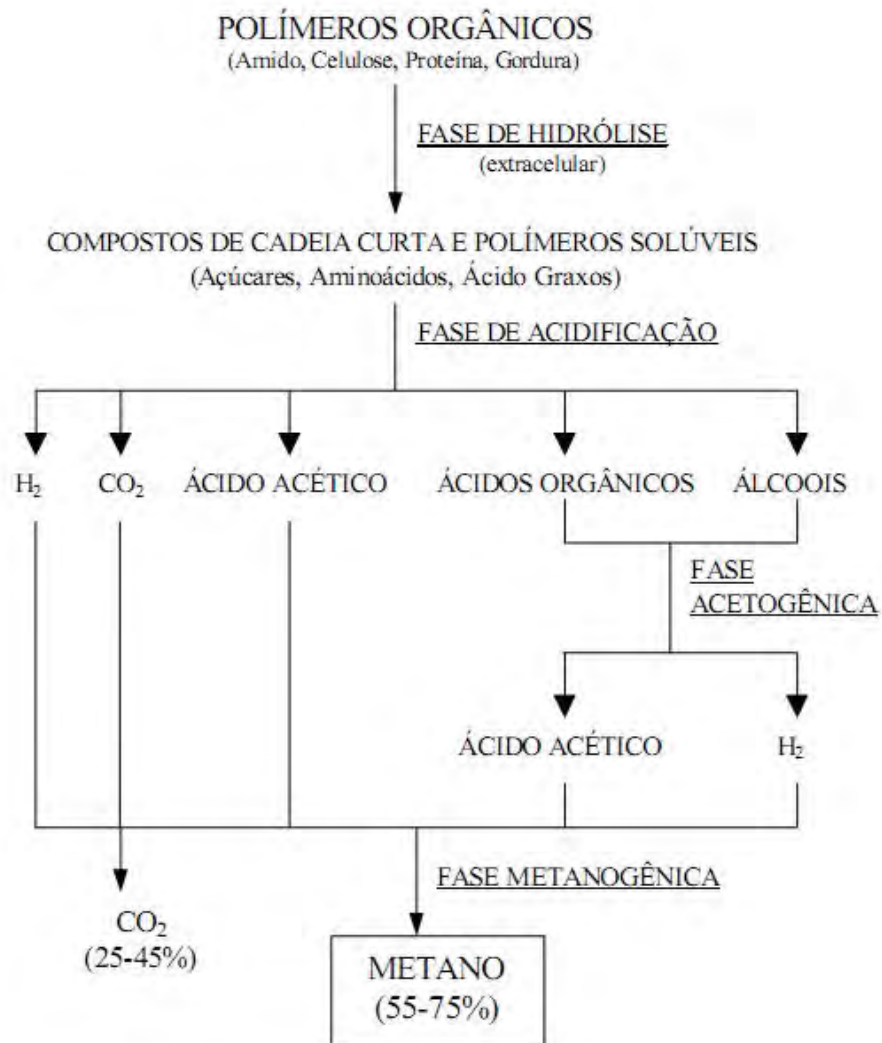


Figura 1: Esquemática do processo de digestão anaeróbia Fonte: CNI, 1982

2.1.3. Processo de Digestão Aeróbia

No processo de digestão aeróbia o oxigênio utilizado pelos microrganismos da microfauna, é fornecido por aeradores mecânicos ou sopradores, ambos provocam o turbilhonamento do sistema, produzindo desta maneira, homogeneização da massa microbiana com o efluente industrial, composto este que apresenta alta carga de matéria orgânica estabilizada (QIU et al. 2011). Tendo em vista a maior introdução de oxigênio em uma lagoa aerada, seu volume total de condicionamento é significativamente reduzido, quando comparado com um sistema de digestão facultativo, processo em que o oxigênio disponível para oxidação da matéria orgânica, é proveniente da fotossíntese das algas presentes no sistema (KHURSHEED;

KAZMI, 2011). Outro fator correspondente ao processo de agitação mecânica, é o tempo de retenção hidráulica menor, variando entre 5 e 10 dias, e como consequência, o requisito de área é menor. O grau de energia introduzido na lagoa através dos aeradores é suficiente apenas para a obtenção de oxigênio, porém não é suficiente para a manutenção dos sólidos em suspensão e bactérias dispersos na massa líquida. Portanto, ocorre sedimentação da matéria orgânica formando o lodo de fundo que será estabilizado anaerobiamente como em uma lagoa facultativa convencional.

A lagoa aerada pode ser utilizada quando se deseja um sistema predominantemente aeróbio e a disponibilidade de área é insuficiente para a instalação de uma lagoa facultativa convencional. Devido à introdução de equipamentos eletro-mecânicos a complexidade e manutenção operacional do sistema é aumentada, além da necessidade de consumo de energia elétrica (CHANG et al. 2011). A lagoa aerada pode ser uma solução para lagoas facultativas que operam de forma saturada e não possuem área suficiente para sua expansão (VON SPERLING, 1996).

A etapa secundária de fermentação ocorre nos reatores aeróbios, dando início ao tratamento. Nestes reatores, o resíduo entra em contato com o lodo ativado, um material bacteriano ativo que degradará a maior parte da matéria orgânica contida nos esgotos, reduzindo consideravelmente a sua carga orgânica inicial (CAPANA, 2009).

2.1.4. Sistema de Tratamento de Efluentes Industrial

O principal objetivo de um sistema de tratamento de efluentes é melhorar as condições físico-químicas e biológicas do efluente líquido que será lançado futuramente nos rios, prevenindo desta maneira os riscos de contaminação das águas utilizadas pela população (ASSALIN, ALMEIDA; DURAN, 2009). Durante o processo de tratamento de efluentes algumas substâncias são geradas, entre elas destaca-se a produção de dois tipos de lodos, um aeróbio e outro anaeróbio, que são ricos em matéria orgânica e em nutrientes, porém não devem ser descartados de qualquer maneira. Além disto, o tratamento de efluentes torna-se auto-suficiente em produção de energia, pois o gás metano gerado durante o processo de fermentação anaeróbica pode ser utilizado como uma importante matriz energética, tanto como combustíveis para co-geração de energia em caldeiras de alta pressão ou fonte energética para aeração das lagoas de aeração (PINTO, 1999).

A estação de tratamento de efluentes industrial normalmente deve possuir capacidade de tratamento de 120 m³ de efluentes/hora com DQO máxima de 2000 ppm. O sistema deve

ser composto por uma caixa de areia, lagoa de equalização, sistema anaeróbio (reator IC) completo, lagoa de aeração, decantador, lagoa de polimento e uma represa que atua como corpo receptor do efluente tratado. (PINTO, 1999)

Os efluentes industriais que são provenientes da usina sucroalcooleira, são oriundos dos seguintes locais: banheiros, restaurante, sistema de lavagem de piso da moenda, setor de evaporação, fábrica de açúcar, setor de fermentação, destilaria e torres de resfriamento, originando desta maneira um efluente muito complexo.

Dentre as etapas de tratamento, primeiramente deve ocorrer um pré-tratamento do efluente, sendo este constituído de gradeamento e peneiração onde os resíduos maiores são retidos, após esta etapa o efluente é direcionado para uma caixa de areia conforme apresentado na Figura 2.

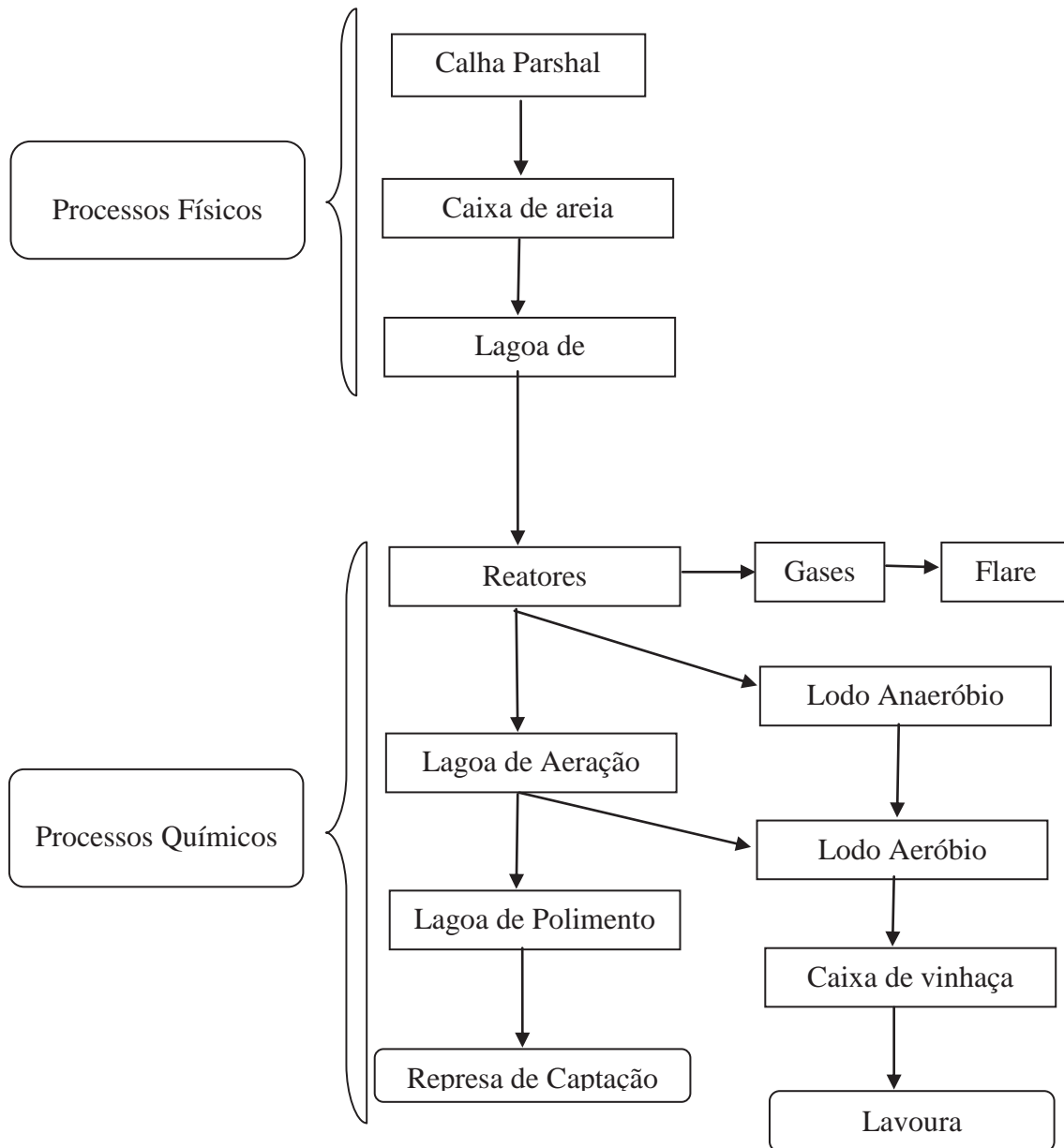


Figura 2: Caixa de Areia. Autor: Renato Vessecchi Lourenço.

No Diagrama 1, apresentado a seguir, são mostradas todas as etapas para o tratamento dos efluentes de uma Usina de Álcool e Açúcar. Posteriormente, o efluente vai para uma lagoa de equalização, como apresentado na Figura 3, onde ocorrerá a adequação de sua temperatura para em torno de 32 à 37 °C. Assim, após este condicionamento, o efluente é bombeado para um tanque de condicionamento do sistema de Circulação Interna (IC), onde ocorrerá a adequação do pH com hidróxido de sódio e também com a dosagem de nutrientes para garantia de eficácia na fermentação anaeróbia. (PINTO, 1999) e (LI et al. 2011).



Figura 3: Lagoa de equalização. Autor: Renato Vessecchi Lourenço.



Fluxograma 1: Etapas de uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE).

O reator IC, apresentado nas Figuras 4 e 5 é um equipamento desenvolvido pela empresa holandesa PAQUES BV (BIOPAQ[®]IC). Sua característica especial é a separação do biogás em dois estágios dentro do reator. O gás coletado no primeiro estágio, na metade da altura do reator, produz uma pressão ascendente que é usada para promover uma circulação interna do substrato. O sistema IC é um reator com altura aproximada de 20 m e superfície de área relativamente pequena (PINTO, 1999). O efluente é bombeado para dentro do reator via sistema de distribuição, onde ocorre a mistura entre este, o lodo reciclado e o efluente. O primeiro compartimento contém o leito de lodo granular expandido e é onde a maior parte da DQO é convertida em biogás. O biogás produzido neste compartimento é coletado pelo primeiro conjunto de separadores e usado para gerar a pressão que permite que a mistura de resíduo em processamento e o lodo bacteriano seja carregada pelo primeiro duto de fluxo ascendente, até um separador gás/líquido no topo, onde ocorre a separação. O biogás, livre da mistura, deixa o sistema, e esta é direcionada, pelo primeiro duto de fluxo descendente, de volta ao fundo do reator, onde é novamente misturada ao leito de lodo e ao afluente que entra no reator. O efluente do primeiro compartimento sofre um pós-tratamento no segundo (compartimento de polimento), onde a demanda química de oxigênio (DQO) restante é parcialmente removida. O biogás produzido neste compartimento é coletado no separador superior, enquanto que o efluente transborda, deixando o reator (DRIESSEN, 1996) (VERSTRAETE, 1996).

Na lagoa de aeração, como apresentado na Figura 6, os efluentes são submetidos à agitação mecânica realizada pelos aeradores. Esses equipamentos movimentam a água promovendo a oxigenação da mistura, eliminando gases indesejáveis e acelerando o processo final de biodigestão. Após esta etapa, o lodo será separado do efluente através de um processo de decantação, como apresentado na Figura 7, onde pode ser reaproveitado no processo, retornando a lagoa de aeração ou ser descartado para lavoura para ser utilizado como adubo orgânico.

Então, o efluente é novamente tratado em uma lagoa de polimento (Figura 8) e após esta etapa estará pronto para ser lançado em uma represa conhecida como corpo receptor, como mostrado na Figura 9.



Figura 4: Sistema Anaeróbio Completo. Autor: Renato Vessecchi Lourenço.

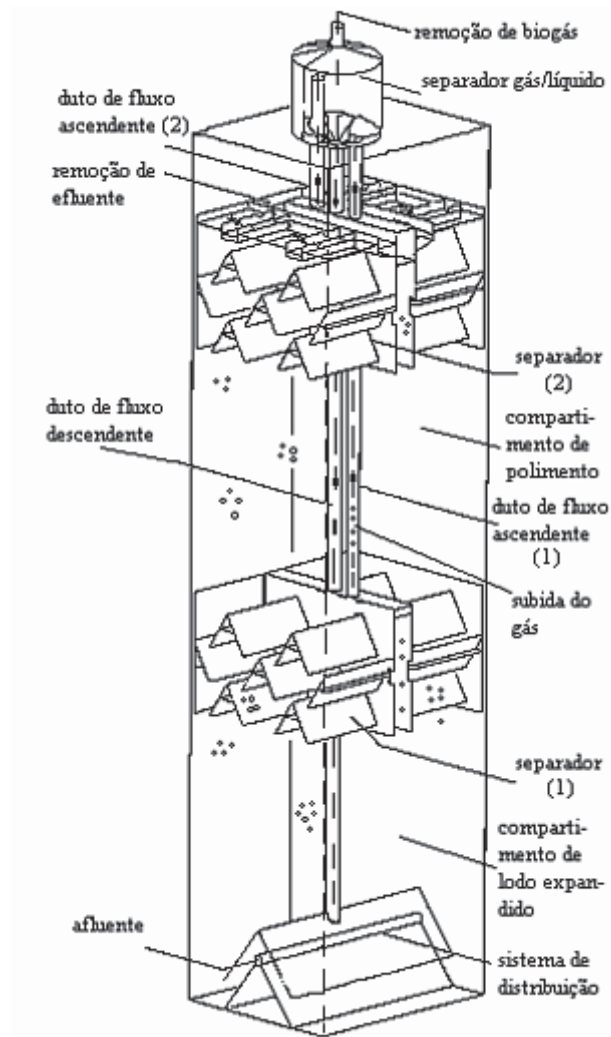


Figura 5: Esquema de funcionamento Reator anaeróbio IC: Fonte: Driessen, 1996.



Figura 6: Lagoa de Aeração entrada do efluente e vista aérea Autor: Renato Vessecchi Lourenço.



Figura 7: Decantador de lodo aeróbio. Autor: Renato Vessecchi Lourenço.



Figura 8: Entrada da lagoa de polimento. Autor: Renato Vessecchi Lourenço.



Figura 9: Represa. Autor: Renato Vessecchi Lourenço.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo fazer a caracterização e estudo termoanalítico dos lodos aeróbios e anaeróbios provenientes de: reator de circulação interna (I.C) e lagoa de aeração de uma usina sucroalccoleira.

3.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterização por Difractometria de raios X pelo método do pó;
- Estudo dos metais presentes por espectroscopia de absorção atômica;
- Quantificação da demanda química de oxigênio (DQO) e avaliação do pH;
- Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- Obtenção da energia de ativação (E_a) das etapas de desidratação e da primeira etapa de decomposição, no estado sólido;
- Análises físico-químicas;

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados no desenvolvimento de toda parte experimental e sua procedência são listados na Tabela 1. Todos os reagentes são de grau analítico.

Tabela 1 - Relação de reagentes

reagentes	procedência
Ácido clorídrico	Merck
Àcido nítrico	Sigma
Àcido sulfúrico	Sigma
Peróxido de hidrogênio	Sigma
Biftalato de potássio	Merck
Brometo de potássio	Merck
Cloreto de cálcio anidro	Reagen
Hidróxido de sódio	Merck
Dicromato de potássio	Merck
Iodeto de prata	Synth

4.2 Coleta das Amostras

Os lodos aeróbios e anaeróbios podem ser muito prejudiciais à saúde. Portanto, os pesquisadores foram vacinados antes realizar as coletas. A amostragem foi realizada com a utilização de equipamanetos de segurança (EPIs), a fim de minimizar o risco de possíveis contaminações, e sob a orientação dos funcionários da Estação de tratamento de efluentes da indústria sucroalcooleira. Foram coletados dois tipos de lodos, um do reator anaeróbio de circulação interna (IC) e outro proveniente da lagoa de areação. As amostras foram transportadas para o Instituto de Química de Araraquara, UNESP, para serem misturados e secos em estufa com circulação de ar a 60°C por 48 horas e armazenadas em um dessecador contendo cloreto de cálcio anidro. Após a secagem as amostras foram triturados em almofariz, obtendo-se as amostras de trabalho.

4.3 Determinação do pH

A determinação foi feita segundo metodologia descrita em APHA (1998), utilizando-se um potenciômetro da marca Mettler Toledo modelo M 90 .

4.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) quantifica a matéria orgânica total em termos de oxigênio necessário para sua oxidação total. A medida da DQO foi realizada segundo APHA (1998), utilizou-se um Espectrofotômetro da marca Biospectro modelo SP - 22.

4.5 Determinação da Quantidade de Oxigênio Dissolvido (O.D) e Temperatura

A quantidade de oxigênio dissolvido quantifica em mg/L, o grau de oxigênio disponível para os microrganismos aeróbios realizarem o processo de respiração, utilizou-se um Oxímetro da marca Digimed modelo DM - 4P.

4.6 Determinação de Resíduos Sedimentáveis (R.S)

A quantificação de resíduos sedimentais em mg/L, especifica a determinação da quantidade de lodos prontamente sedimentáveis no sistema, o teste é realizado em cone de “Imhoff” tempo de sedimentação equivalente há 1 hora.

4.7 Abertura das Amostras para Absorção Atômica

Para cada amostra coletada, foram feitas a abertura da amostra para análise por espectroscopia de absorção atômica a fim de determinar a presença dos seguintes metais: Mn, Fe, Co, Mg, Zn, Cr, Cu.

Inicialmente, procedendo-se à decomposição por via úmida do lodo seco, utilizando-se como agente oxidante a mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. O método empregado baseou-se no procedimento proposto por Delfino e Enderson (DELFINO, J. J.; ENDERSON, 1978). Primeiramente, as amostras foram submetidas a uma pré-digestão a frio, com a adição de 50 mL de HNO_3 (70 % m/m) em duas etapas, seguida da adição de 5 mL de H_2O_2 (50 % v/v). Neste procedimento, realizou-se a decomposição de amostras de 2 g de lodo, seco à 105°C,

dispostas em tubos de vidro com diâmetro de 40 mm. O conjunto foi mantido em repouso por 2 horas, após o qual, a mistura foi aquecida a 120°C por 2 horas. O aquecimento foi interrompido por 1 h, para permitir o resfriamento da mistura e a adição de 20 mL de HNO₃, seguidos de 5 mL de H₂O₂. O aquecimento prosseguiu por mais 2 horas, aumentando-se a temperatura para 140°C para permitir a diminuição do volume da mistura.

Após, a mistura foi filtrada em papel de filtro, seguindo-se a lavagem do composto obtido com água deionizada. O filtrado foi transferido para balão volumétrico de 100 mL. Para cada amostra de lodo coletada, a concentração de metais totais foi determinada em triplicata, com a presença de uma prova em branco.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

No presente trabalho as imagens foram obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM, as quais foram realizadas num microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado a um sistema de análise espectroscópica por energia dispersiva de raios X - EDX e a uma câmara fotográfica. As amostras, em pó, foram recobertas com ouro depositado por “sputtering”, através de um metalizador EDWARDS 150B.

4.9 Condições instrumentais para o uso da Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos TG-DTA e DSC foram realizados nos equipamentos, TG-DTA simultâneo e DSC, modelos SDT 2960 e DSCQ 10, respectivamente, ambos da TA Instruments Co. Estes aparelhos foram previamente aferidos de acordo com os procedimentos sugeridos pelo fabricante do equipamento antes de se realizar as análises referentes ao comportamento térmico dos compostos entre a temperatura ambiente e 1000 °C para TG-DTA e até 600°C para DSC.

O aparelho SDT 2960 é equipado com uma termobalança horizontal, capaz de operar simultaneamente nos modos TG-DTA ou TG-DSC, acoplado a um forno que pode ser programado da temperatura ambiente até 1500°C. As curvas DSC foram feitas em um equipamento com calorímetro capaz de operar entre -150°C até 600°C.

As curvas TG-DTA foram feitas em ar sintético, com vazão de 100 mL min^{-1} , sendo obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ e com massa em torno de 7 mg em cadinho de amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. O cadinho de referência vazio foi similar ao utilizado para a amostra.

As curvas DSC foram obtidas em ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} , sendo obtidas utilizando-se uma massa da amostra da ordem de 3,5 mg em cadinho de alumínio com tampa perfurada e razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. O cadinho de referência vazio foi similar ao utilizado para a amostra.

A avaliação cinética destes compostos foi realizada a partir das curvas TG, com razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C e atmosfera de nitrogênio e gás carbônico com vazão de 100 mL min^{-1} . As massas utilizadas foram de 2 e 10 mg em suporte da amostra de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo que o cadinho de referência vazio era similar ao utilizado para a amostra.

4.10 Condições experimentais para a análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados com o equipamento FTIR 8400 (Schimadzu Co.), com resolução de 4 cm^{-1} , na região entre 4000 a 400 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas em brometo de potássio (KBr) e então prensadas para se obter as pastilhas.

4.11 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X, pelo método do pó, foram obtidos em um Difratometro Siemens D 5000. O tubo utilizado foi de cobre, submetido a 20 KV, 20 mA, filtro de níquel, com radiação de $\text{Cu K } \alpha$; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. As amostras foram previamente secadas em estufa a 110°C por 12 horas, e colocadas em suporte de vidro, próprio do equipamento, e exposta a radiação entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, tamanho do passo: 0,020 - tempo do passo 1,00 s - velocidade de varredura: $0,020^\circ/\text{s}$.

4.12 Absorção Atômica

Foram analisados os seguintes metais: Zn, Pb, Ni, Fe, Mn, Cu e Cr. As leituras foram feitas por espectrometria de absorção atômica, usando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama EspectrAAA, modelo 50B, fabricante Varian, de acordo com as recomendações do fabricante. Para as leituras em Espectrometria de Absorção Atômica, as amostras sólidas foram abertas conforme descrito anteriormente (4.7).

CAPITULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS COMPOSTOS

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), e os difratogramas de raios X pelo método do pó dos compostos são apresentados a seguir, das Figuras 10 a 13. A microscopia eletrônica de varredura apresenta a morfologia dos compostos anaeróbio e aeróbio.

Observa-se que os mesmos são formados, de cristais de diversos tamanhos, sem uma morfologia definida. Estas amostras foram avaliadas em duas ordens de escala para ambos os compostos. Quando se observa a Figura 10, percebe-se o que composto anaeróbio parece ser mais poroso que o composto aeróbio (Figura 12). Esta característica é atribuída à condição em que o mesmo foi obtido, aglomerados de bactérias metanogênicas e acetogênicas.

A análise de difratometria por raios X desses compostos são apresentadas nas Figuras 14 e 15. As análises foram feitas pelo arquivo das referências de intensidade de raios do Centro Internacional de Dados de Difração.

A Figura 14 apresenta as medidas para o composto aeróbio e anaeróbio, *in natura*, respectivamente. Esses difratogramas revelam que somente o composto aeróbio apresenta algumas linhas de difração, os quais foram atribuídos a hematita (Fe_2O_3) e silicatos de zinco (ZnSiO_4). No entanto, após a calcinação destes lodos, os mesmos foram submetidos à difração de raios X, mostrado na Figura 15. Assim, o lodo aeróbio apresentou linhas de difração mais definidas e que foram atribuídas a silicatos (SiO_2) e óxido de manganês (MnO).

A amostra anaeróbia não exibe linhas de difração definidas como apresentado na Figura 14. Este resultado demonstra que a quantidade de material inorgânico presente na amostra não foi suficiente para ser detectada pelo método usado. No entanto, depois da calcinação desta amostra Figura 15, o resíduo revelou algumas linhas de difração, os quais foram atribuídos ao aluminato tricálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$), quartzo (SiO_2) e hematita (Fe_2O_3).



Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de anaeróbio (100 X).



Figura 11: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de anaeróbio (1000 X).



Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de aeróbio (100 X).

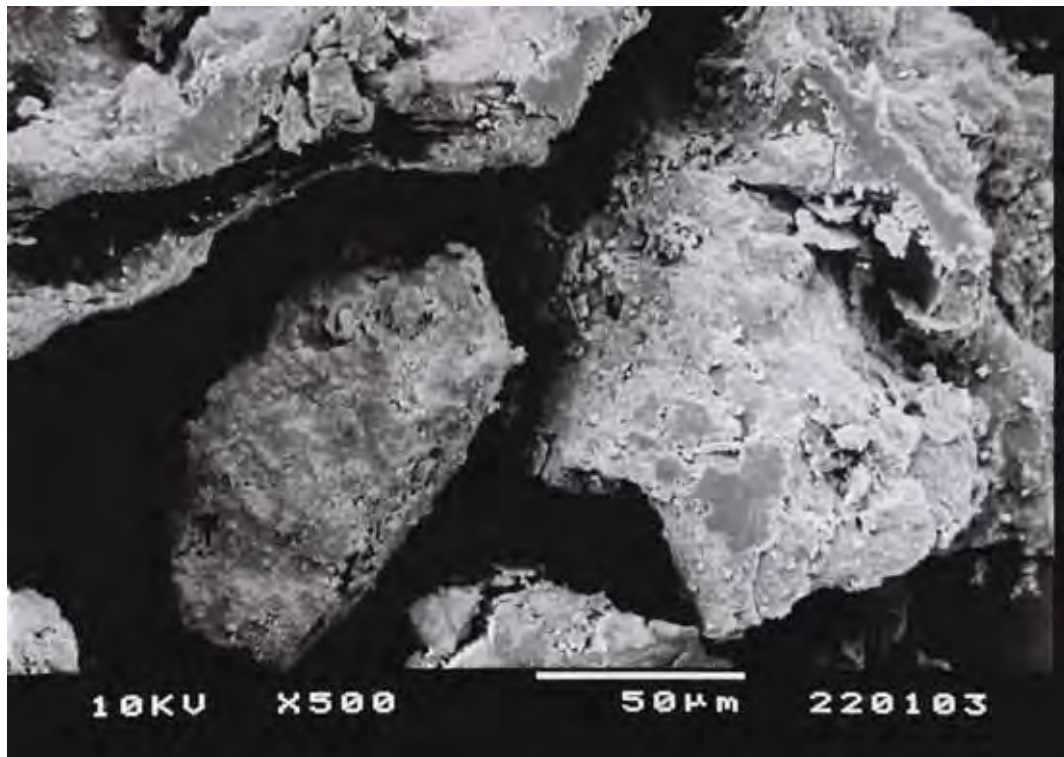


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de lodo de aeróbio (500 X).

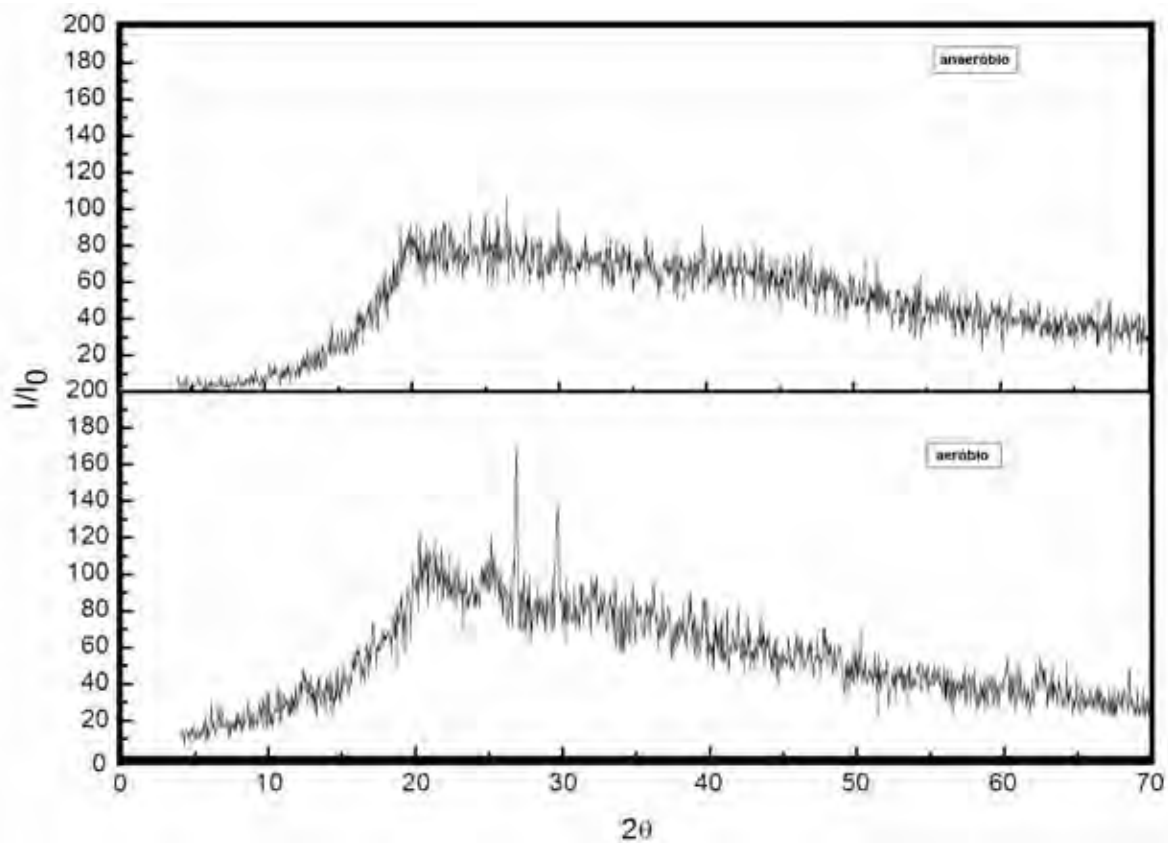


Figura 14: Difratoograma padrão de raios-X dos lodos: anaeróbio e aeróbio *in natura*.

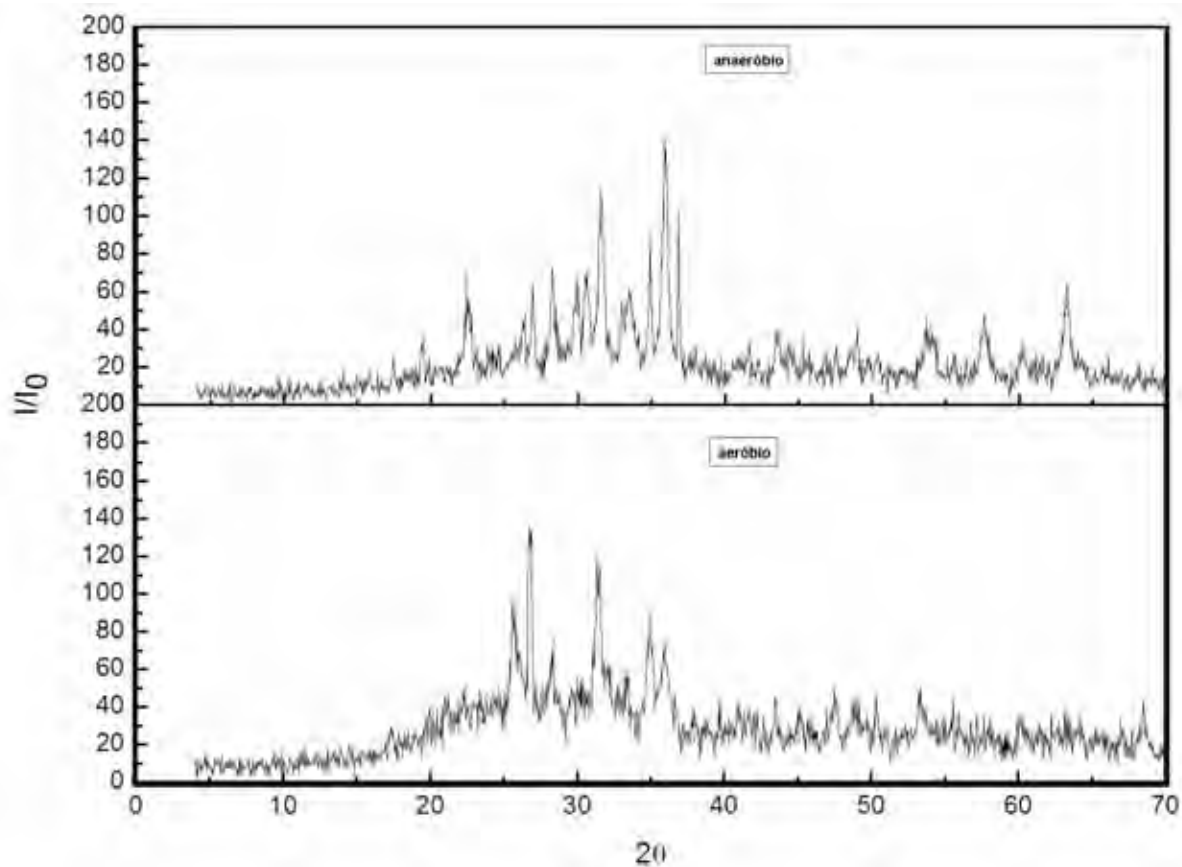


Figura 15: Difratoograma padrão de raios-X dos lodos após calcinação: anaeróbio e aeróbio.

5.2 ANÁLISE DE METAIS POR ABSORÇÃO ATÔMICA

Os resultados obtidos pelo método de absorção atômica são mostrados na Tabela 2, as concentrações dos metais nas amostras de lodo anaeróbico e aeróbico são expressas em (mg/kg), os demais resultados são provenientes de lodos de ETE e ETA (CAPANA, 2009), e valores orientadores para solo e águas subterrâneas do Estado de São Paulo (CETESB, 2005) e para o composto de lixo (EMBRAPA, 2006). Assim, pelos dados obtidos e fornecido na Tabela 2, é possível observar que ambas as amostras apresentaram valores abaixo do orientado pela CETESB para solo e para a água.

Além do mais, os resultados obtidos mostram que o lodo aeróbico apresenta uma concentração de metais superior ao lodo anaeróbico. Estes valores podem ser atribuídos a característica de retenção de metais em cada um dos processos. Durante o processo de digestão aeróbica, o efluente permanece em contato com o lodo por um período de 5 a 7 dias. A presença de metais nos compostos pode ser atribuída também ao processo de oxidação ocorrido nas tubulações industriais, conforme Figura 16.

Tabela 2 - Concentração (mg/kg) dos metais das amostras de lodo de aeróbico e anaeróbico.

Amostras	Zn	Pb	Ni	Fe	Mn	Cu	Cr	Co
Lodo anaeróbico	8,9	0,04	–	650	9,0	–	-	-
Lodo aeróbico	12,8	0,08	–	759,5	22,0	–	-	-
¹ Lodo ETE	de 9,9	nd	5,2	67,1	12,5	42,05	0,05	nd
¹ Lodo ETA	de 7,95	nd	4,9	54,6	5,08	23,35	0,45	nd
² Solo e Água CETESB	60	17	13	-	-	35	40	
³ Composto de lixo EMBRAPA	1500	500	100	-	-	500	300	

*nd = não detectáveis

¹CAPANA, 2009; ²CETESB, 2005; EMBRAPA; 2006.



Figura 16: Tubulação de água de bruta, retorno da torre de resfriamento. Autor: Renato Vessecchi Lourenço

5.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO EFLUENTE INDUSTRIAL

Os valores de DQO determinadas nas análises, Tabela 3, servem para o monitoramento da degradação de matéria orgânica pelo sistema de tratamento de efluentes, os valores referentes à DQO mostraram que o sistema apresenta eficiência de remoção de 98,9%. Considerando a Tabela 4, os valores obtidos estão em conformidade de lançamento de resíduos (CETESB, 2005). Durante o tratamento a DQO apresentou valor máximo de 4200 mg/L (efluente do reator sem filtrar), e 32 mg/L para a represa, último estágio antes de ser lançado no ambiente.

Tabela 3 - Resultados das análises físico-químicas do efluente industrial.

amostras	pH	O.D (mg/l)	R.S (%)	DQO (mg/l)	Temperatura (°C)
Efluente bruto	5,8	-	2	3000	37
Equalização	4,8	1,21		4200	33
Reator anaeróbio	6,9	-	85	**4200 1650*	/ 32
Lagoa de aeração	7,6	2,00	12	**600 325*	/ 32,4
Entrada do decantador	7,8	-	78	320	31
Saída do decantador	7,9	-	2	318	31
Lagoa de polimento	7,2	4,34	0,5	66	29,4
Represa	8,2	7,20	0,2	32	26,5

* DQO do composto filtrado

** DQO do composto sem filtrar

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos da ETE. Fonte: Parâmetros de controle Usina Santa Isabel II.

amostras	pH	O.D (mg/l)	R.S (%)	DQO (mg/l)	Temperatura (°C)
Águas	4,5/8,0	N.A	N.A	<4500	N.A
Residuárias					
Total					
Equalização	4,5/8,0	N.A	N.A	<4500	N.A
Reator anaeróbio	6,8/7,2	N.A	N.A	N.A	N.A
IC – P2					
Lagoa de aeração	N.A	N.A	6/12	N.A	>35
Entrada do decantador	6,5/8,9	N.A	20/60	N.A	N.A
Saída do decantador	6,5/8,9	N.A	N.A	N.A	N.A
Lagoa de polimento	6,5/8,5	>1,0	N.A	<100	>35
Represa	4,5/8,5	>2,0	N.A	<100	N.A

*N.A. = Não aplicáveis

O monitoramento do pH é de extrema importância para a manutenção dos microrganismos no processo, o valor de pH para a represa deve ser considerado dentro da faixa de lançamento, compreendida entre 6,0 e 9,0.

O monitoramento da temperatura é importante para a manutenção dos microrganismos, o condicionamento da temperatura do sistema é realizado durante o processo de estabilização do efluente, no reator e na lagoa de aeração o valor não deve exceder 37°C, pois o processo ficará comprometido, já na represa o monitoramento da temperatura é essencial para garantir a quantidade mínima de oxigênio dissolvido (O.D).

5.4 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

As bandas de absorção na região do infravermelho para os compostos foram avaliadas principalmente nas regiões acima de 1200 cm^{-1} . A Tabela 5 apresenta as referidas atribuições para as bandas de absorção dos referidos compostos. Os espectros na região do infravermelho são apresentados nas Figuras 17 e 18, em transmitância (%) e número de onda (cm^{-1}). (DEAKON, 1980), (SMITH, 1999), (SOCRATEOS, 1997), (NAKAMOTO, 1997)

Ambas as amostras de lodo de anaeróbio e aeróbio apresentam em sua composição um elevado teor de matéria orgânica, que é composta pelos mais variados tipos de substâncias, como celulose, substâncias húmicas, lignina, carboidratos e ácidos graxos.

Observa-se nas Figuras 17 e 18 que os compostos aeróbio e anaeróbio apresentam evidência de moléculas de água ou mesmo de pontes de hidrogênio entre suas moléculas, com a formação de uma banda de absorção larga nas regiões de 3400 cm^{-1} (SOCRATES, 1997). Foram também observadas bandas de absorção nas regiões de 2850 a 2950 cm^{-1} e entre 1400 à 1460 cm^{-1} , as quais foram atribuídas às vibrações de C-H (CH_3 e CH_2).

As bandas de absorção, do grupo carboxilato, referentes à vibração do estiramento simétrico foram observadas na região de 1385 cm^{-1} a 1405 cm^{-1} e as do grupo assimétrico, na forma de bandas duplas, foram observadas entre 1550 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} . Para a carbonila cetônica foi observado um ombro em 1750 cm^{-1} para o composto aeróbio. Contudo, para o composto anaeróbio não há um ombro definido nesta região (NAKAMOTO, 1997).

Tabela 5 - Prováveis grupos funcionais atribuídos às bandas de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos compostos estudados e seus números de onda, em cm^{-1} .

Grupo meio	C	= -COO ⁻	-COO ⁻	O-CH ₃	O-CH ₃	C-H	C-H	OH
	O	$\nu_{\text{assim.}}$	$\nu_{\text{sim.}}$	$\delta_{\text{ass.}}$	$\delta_{\text{sim.}}$		(anel)	
Aeróbio	1751	1625 1589	- 1380	1485	1467	2850- 2920	1250	3470- 3400
Anaeróbio	1690	1641 1568	- 1390	1487	1465	2928- 2958	1250	3470- 3400

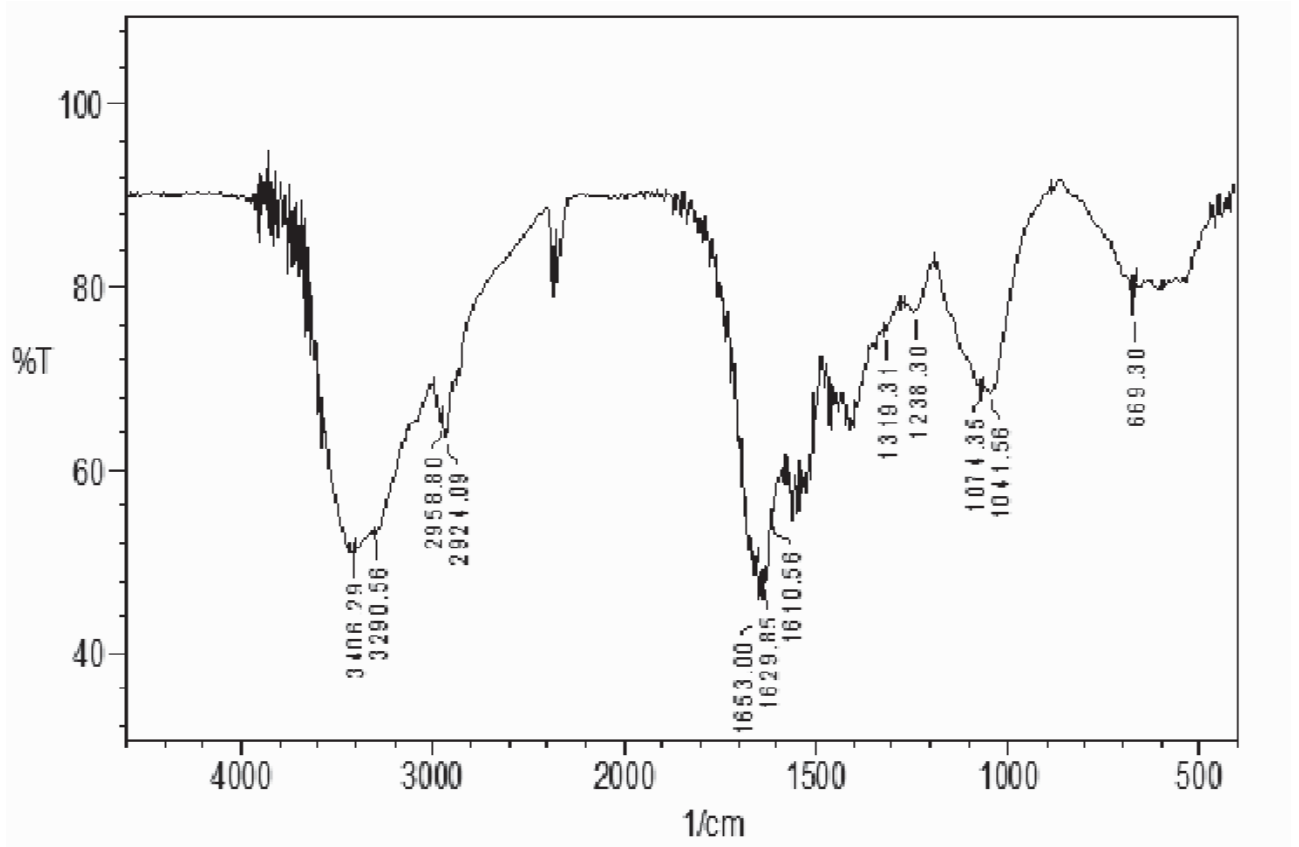


Figura 17: Espectro de Absorção na Região do Infravermelho de lodo de anaeróbio.

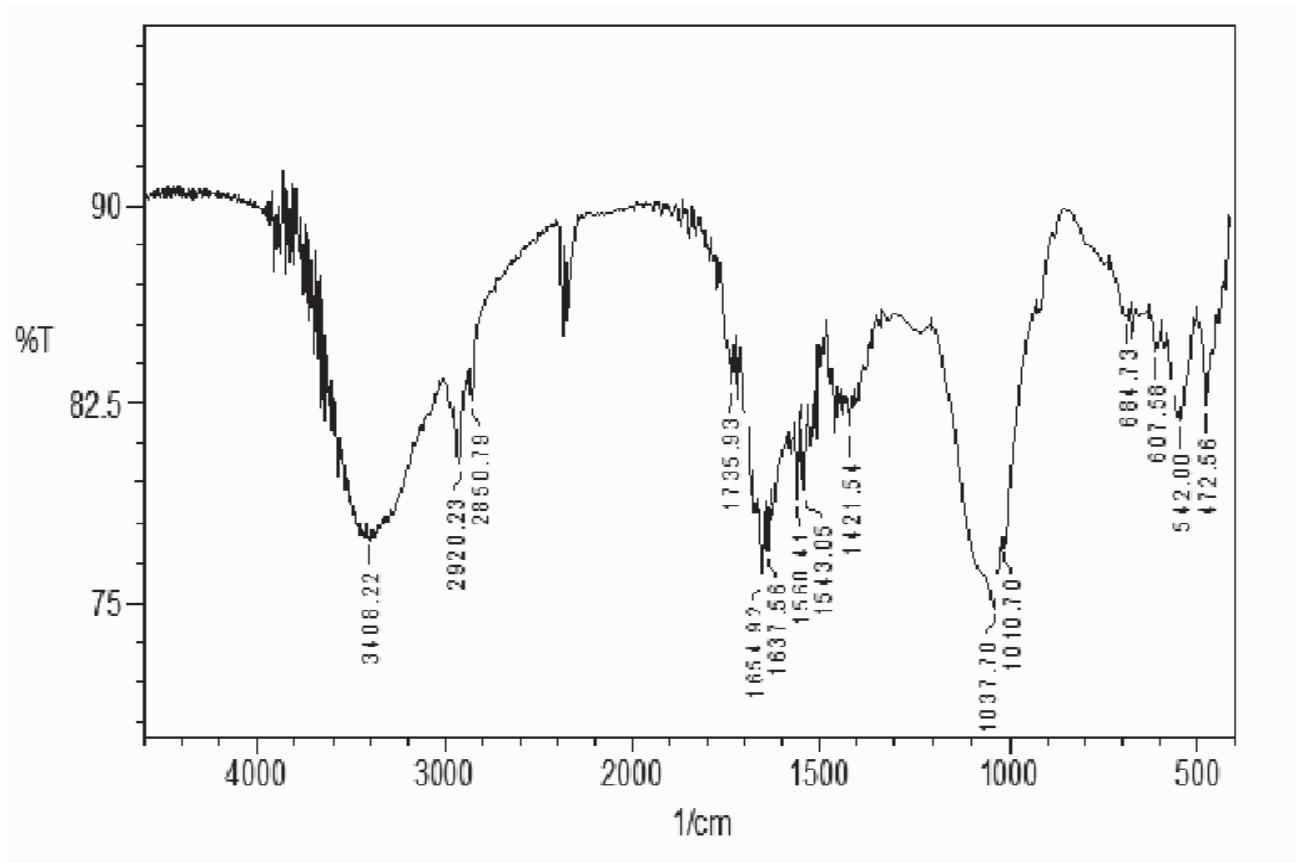


Figura 18: Espectro de Absorção na Região do Infravermelho de lodo de aeróbio.

5.5 CURVAS TERMOANALITICAS EM AR SINTÉTICO, EM NITROGÊNIO E GÁS CARBÔNICO DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.

As curvas TG/DTG, TG-DTA simultâneo e DSC dos compostos aeróbio e anaeróbio são apresentadas a seguir. O estudo termoanalítico foi feito em atmosfera de ar sintético, nitrogênio e gás carbônico com a finalidade de avaliar o comportamento de decomposição térmica nestas três condições.

Nesta seção também será tratado a avaliação cinética a partir do método isoconversional proposto por Capela e Ribeiro (CAPELA et al, 2009), partindo das curvas TG utilizando três razões de aquecimento, os quais permitem estudar o comportamento observado dos valores da energia de ativação ($E_a/kJ\ mol^{-1}$) em função do grau de conversão (α), das etapas de desidratação e decomposição térmica dos referidos compostos.

Para uma melhor compreensão da avaliação cinética, a seguir estão destacadas algumas considerações feitas para o comportamento da energia de ativação:

- Cada composto foi avaliado de forma individual;
- Devido a dificuldade em identificar qual o produto formado após a primeira etapa de decomposição térmica, a segunda etapa de decomposição não teve seu comportamento cinético avaliado;
- De um modo geral, visto que não há uma regra específica, para a avaliação cinética a partir de curvas termogravimétricas, é sugerido o uso de massa de amostra mínima. Contudo, foi utilizado massa de amostra em torno de 10 mg, tendo em vista massas de amostra menores comprometia a determinação da energia de ativação. Este comportamento é atribuído a heterogeneidade da amostra, visto que a mesma é composta de diferentes tipos de matéria orgânica oriundas da usina sucroalcooleira.
- Finalmente, a avaliação cinética proposta neste trabalho foi de propor uma avaliação do comportamento de desidratação e de decomposição, sem ser conclusiva, mas sim como uma colaboração, pois não há na literatura nenhuma teoria satisfatória para a interpretação cinética.

5.5.1 Curvas TG/DTG, DTA e DSC do composto anaeróbio

As curvas TG/DTG, DTA e DSC do composto anaeróbio em atmosfera de ar sintético estão apresentadas nas Figuras 19 e 20.

Observa-se pelas curvas TG/DTG, que o composto anaeróbio apresenta decréscimo de massa de 3,90%, entre a temperatura inicial e 137°C, a qual foi atribuída a água. A decomposição térmica deste composto ocorre em quatro etapas, observadas entre 150°C e 557°C com perda de massa total de 85,69%. Observando a curva DTG, verifica-se que as perdas de massa correm como reações sobrepostas, sem apresentar um intervalo de estabilidade térmica. Como o lodo anaeróbio apresenta um elevado teor de matéria orgânica em sua composição, devido a mesma ser originária dos mais variados tipos de substâncias da usina sucroalcooleira, como celulose, substâncias húmicas, lignina, carboidratos e ácidos graxos, a curva TG/DTG apresenta-se complexa para uma interpretação exata (Figura 19).

Após a última etapa de perda de massa ocorrendo foi obtido um resíduo carbonizado, atribuído a matéria inorgânica presente no lodo.

Na curva DTA, observa-se entre a temperatura inicial e 140°C um evento endotérmico durante a desidratação do composto, o qual foi atribuída à desidratação do lodo.

A partir de 140°C até 400°C nota-se a presença de um evento exotérmico pouco pronunciado, indicando que pode estar ocorrendo dois eventos térmicos simultâneos, isto é, a decomposição térmica (reação endotérmica) e reações de oxidação da matéria orgânica (reação exotérmica), tendo como saldo o evento exotérmico observado. A partir de 400°C há a formação de um pico exotérmico que atinge seu ponto máximo em 540°C e é atribuído à oxidação da matéria orgânica.

Na curva DSC, Figura 20, não é possível observar nenhum evento entre a temperatura inicial e 250°C. A partir desta temperatura há a presença de um evento exotérmico até 400°C, o qual está em concordância com a curva DTA. A partir de 450°C observa-se há a formação de dois picos exotérmicos, indicando a oxidação da matéria orgânica.

Como na análise DSC foi utilizado uma massa de amostra menor que aquela feita na análise da TG, nota-se que a reação exotérmica, referente a oxidação da matéria orgânica ocorre em duas etapas e em temperatura acima da observada na curva DTA. Além do mais, também não foi observado nenhum evento endotérmico relacionado a perda de água entre a temperatura inicial e 150°C, o qual também foi associado a pequena massa utilizada para a análise DSC, o qual não foi detectada durante a reação.

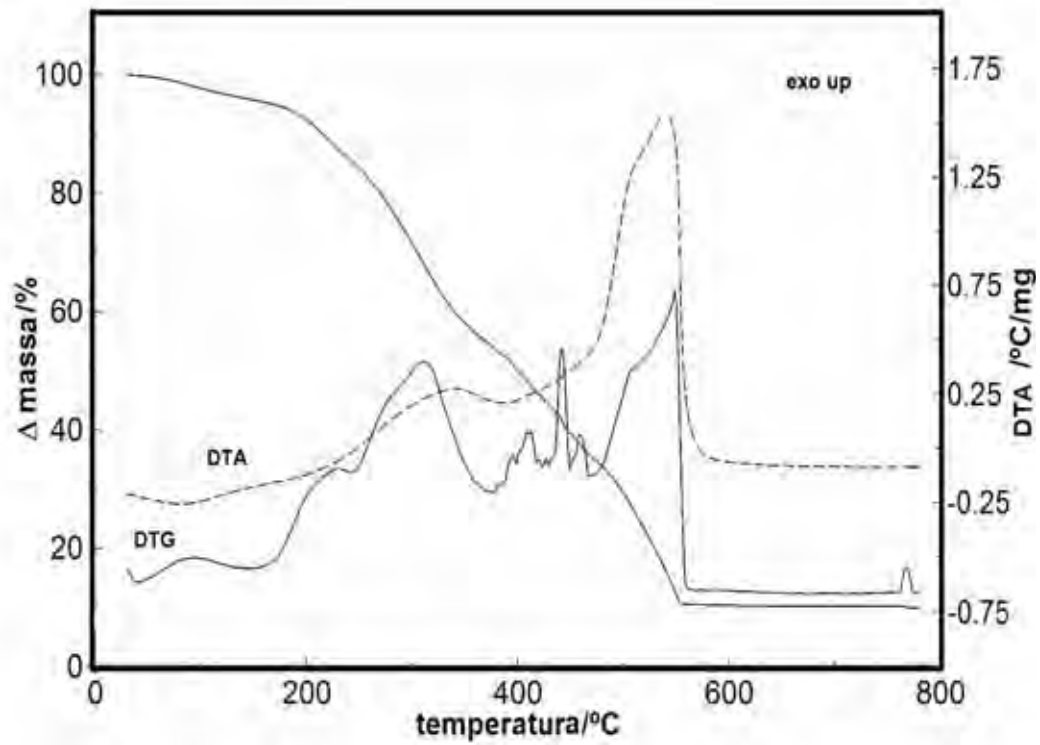


Figura 19: Curvas TG/DTG e DTA do lodo anaeróbio, com massa de 9,530mg, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

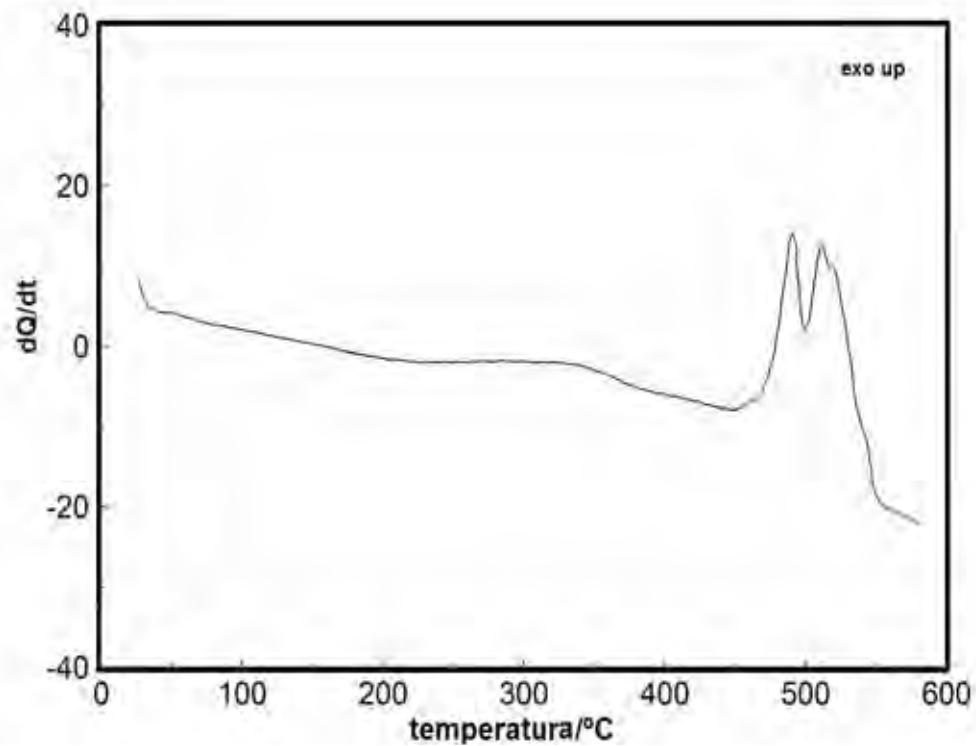


Figura 20: Curvas DSC do lodo anaeróbio com massa em torno de 3mg em atmosfera de ar sintético, cadinho de alumínio sem tampa e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

5.5.1.1 Energia de ativação ($E_a/kJ mol^{-1}$) do composto anaeróbio

As curvas TG/DTG do composto anaeróbio em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico são apresentadas nas Figuras 21 e 22.

Para a análise em ambas as atmosferas, como observado nas curvas TG/DTG, as mesmas apresentam uma etapa de desidratação entre a temperatura inicial e 150°C.

A primeira etapa de decomposição térmica também é semelhante, e ocorre entre 150-250°C.

A segunda etapa de decomposição térmica ocorre entre 250 à 380°C. Adicionalmente, em atmosfera de gás carbônico observa-se que há mais uma perda de massa entre 400 à 600°C.

Em ambas as análises houve a formação de resíduo carbonizado. Também se observa que o perfil das curvas, de acordo com as curvas DTG, são semelhantes.

A variação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição para ambas as atmosferas, são apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

A avaliação cinética para a etapa de desidratação deste composto foi feita no intervalo em torno de 30 e 130°C. É interessante notar que na imagem fornecida por SEM foi observado que o composto anaeróbio possui um perfil morfológico homogêneo. Assim, a avaliação da energia de ativação foi invariável em ambas as atmosferas. Este fato demonstra que a utilização de massa de amostra homogênea favorece a reprodutibilidade da análise cinética, pois a condutividade térmica, gás liberado afetará menos a energia de ativação em toda extensão do grau de conversão.

Para a etapa de decomposição térmica, o comportamento cinético para ambas as atmosferas não possui perfil semelhante em todo o intervalo do grau de conversão. A avaliação cinética para esta etapa foi feita no intervalo em torno de 150-250°C.

Para a massa de amostra em atmosfera de gás carbônico não houve variação da energia de ativação em toda extensão do grau de conversão. Contudo, para a análise em atmosfera de nitrogênio, vemos que o perfil da energia de ativação é diferente. Esta diferença foi atribuída a diferença entre as análises, sobretudo com a formação de diferentes gases durante esta etapa de decomposição, tendo em vista que a matéria orgânica quando é aquecida libera diversos gases, dentre os quais o monóxido de carbono e dióxido de carbono. A Figura 25 apresenta a sobreposição das duas curvas em análise, em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico. Nota-se que o perfil das curvas é semelhante, contudo existe diferença entre as curvas TG/DTG em ambas as atmosferas.

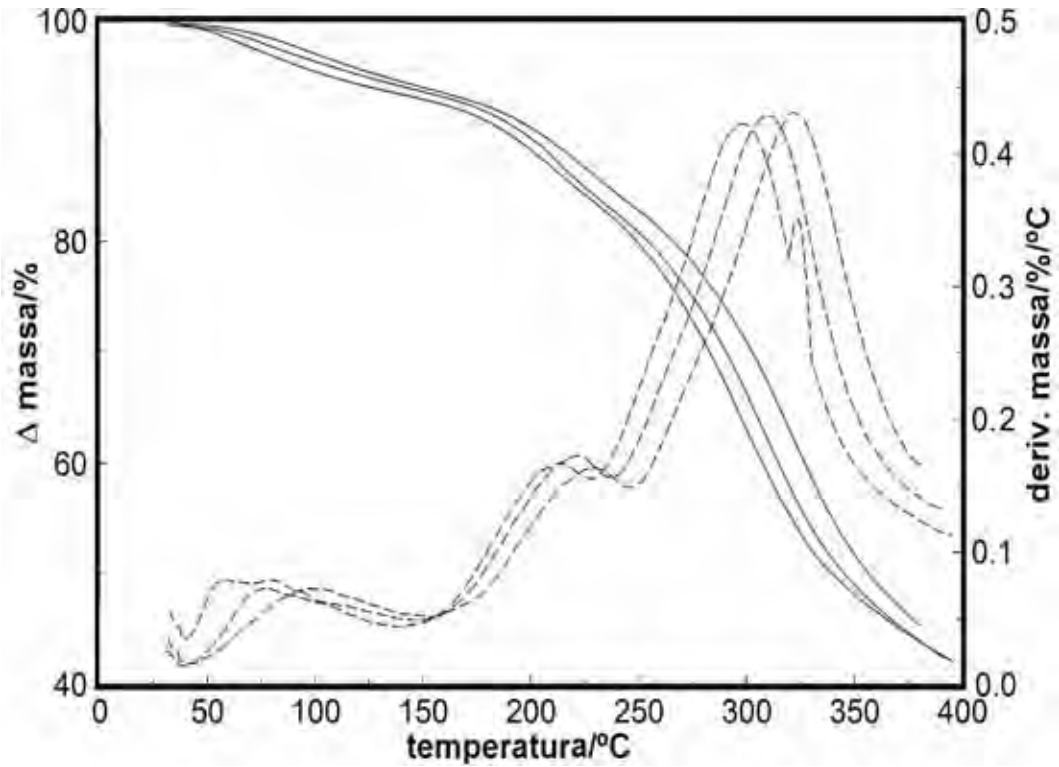


Figura 21: Curvas TG/DTG do lodo anaeróbio, em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10 mg.

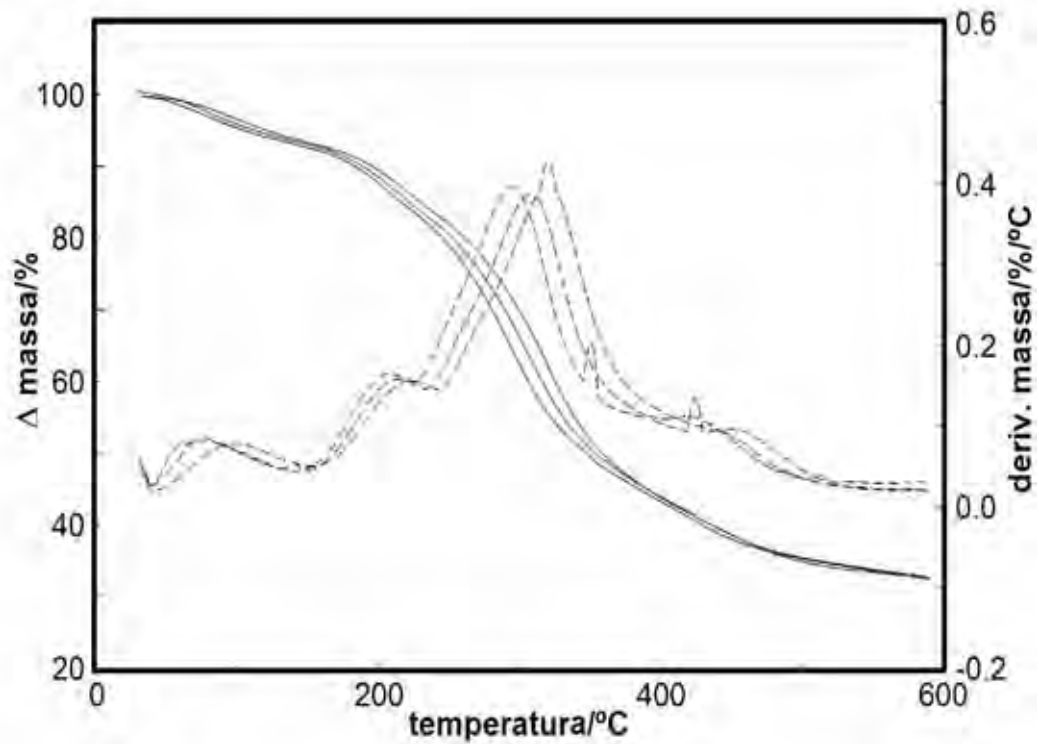


Figura 22: Curvas TG/DTG do lodo anaeróbio, em atmosfera de gás carbonico com razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10 mg.

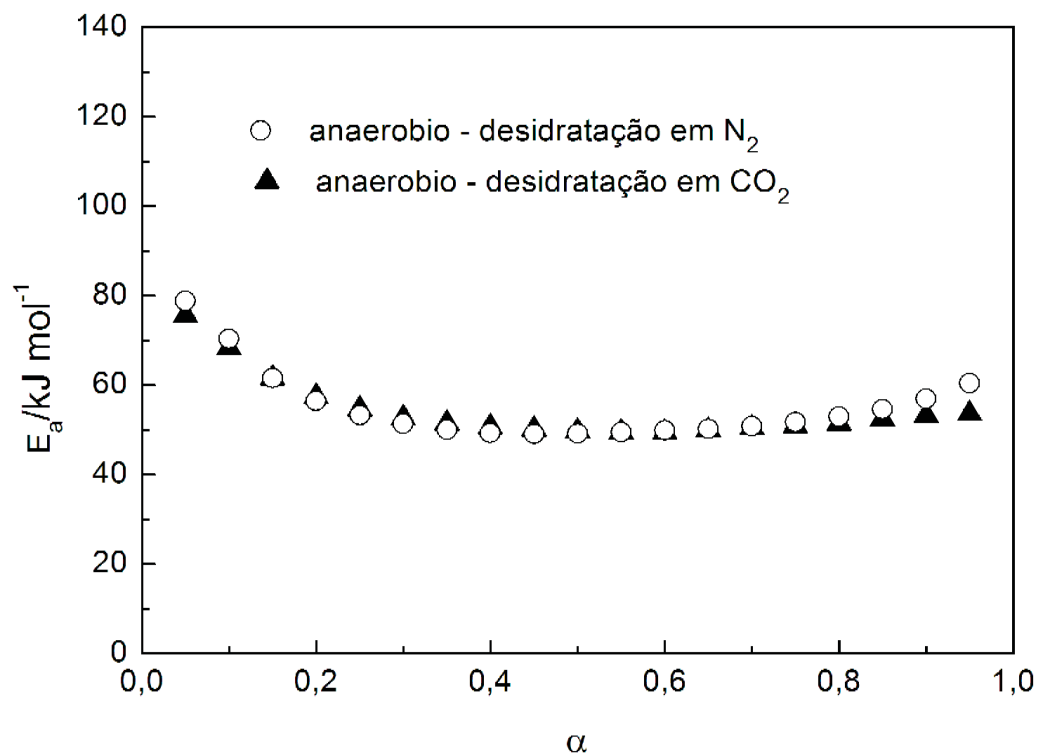


Figura 23: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da desidratação do composto anaeróbio.

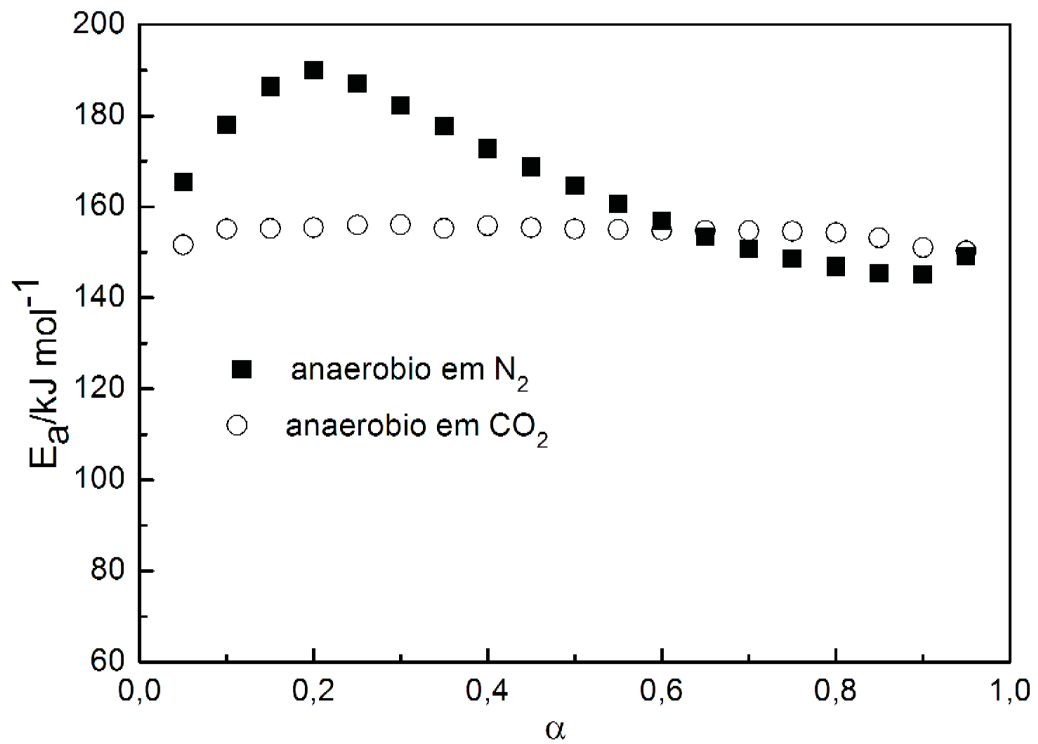


Figura 24: Variação da energia de ativação (E_a /kJ mol⁻¹) vs grau de conversão (α) da decomposição do composto anaeróbio.

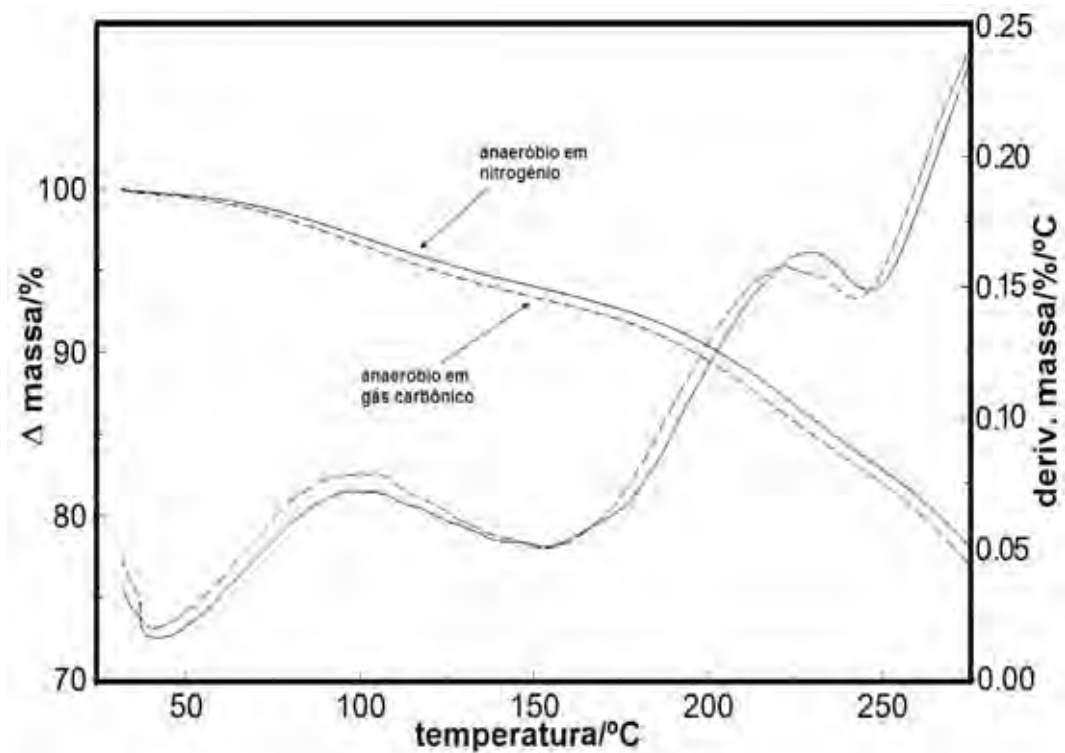


Figura 25: Curvas TG/DTG do lodo anaeróbio, em atmosfera de gás carbônico e nitrogênio com razão de aquecimento 20°C min⁻¹, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10 mg.

5.5.2 Curvas TG/DTG, DTA e DSC do composto aeróbio

As curvas TG/DTG, DTA e DSC do composto anaeróbio em atmosfera de ar sintético estão apresentadas nas Figuras 26 e 27.

Observa-se pelas curvas TG/DTG, que o composto anaeróbio apresenta perda de massa de 5,90%, entre a temperatura inicial e 160°C, o qual foi atribuído a perda de água. Conforme a curva DTG, a decomposição térmica deste composto ocorre em duas etapas, observadas entre 172°C e 521°C com perda de massa total de 60,31%. Observando a curva DTG, verifica-se que as perdas de massa correm como reações sobrepostas, sem apresentar um intervalo de estabilidade térmica. Como o lodo aeróbio também apresenta um elevado teor de matéria orgânica em sua composição, devido aos mais variados tipos de substâncias oriundas da usina sucroalcooleira, a curva TG/DTG apresenta-se como complexa para uma interpretação exata. Após a última etapa de perda de massa foi obtido um resíduo carbonizado, atribuído a matéria inorgânica presente no lodo.

Na curva DTA, Figura 26, observa-se entre a temperatura inicial e 150°C um evento endotérmico durante a desidratação do composto, o qual foi atribuída à desidratação do lodo. Entre 172°C e 520°C nota-se a presença de dois picos exotérmicos, ambos atribuídos à decomposição térmica do composto.

Na curva DSC, Figura 27, não é possível observar nenhum evento entre a temperatura inicial e 250°C. A partir desta temperatura há a presença de um evento exotérmico até 400°C, o qual esta em concordância com a curva DTA. A partir de 450°C observa-se ocorre a formação de um pico exotérmico, indicando a oxidação da matéria orgânica.

Assim como ocorreu na análise do composto anaeróbio, para a análise DSC do composto aeróbio também foi utilizado uma massa de amostra menor que aquela feita na análise da TG. Assim, nota-se que não foi observado nenhum evento endotérmico relacionado a perda de água entre a temperatura inicial e 150°C.

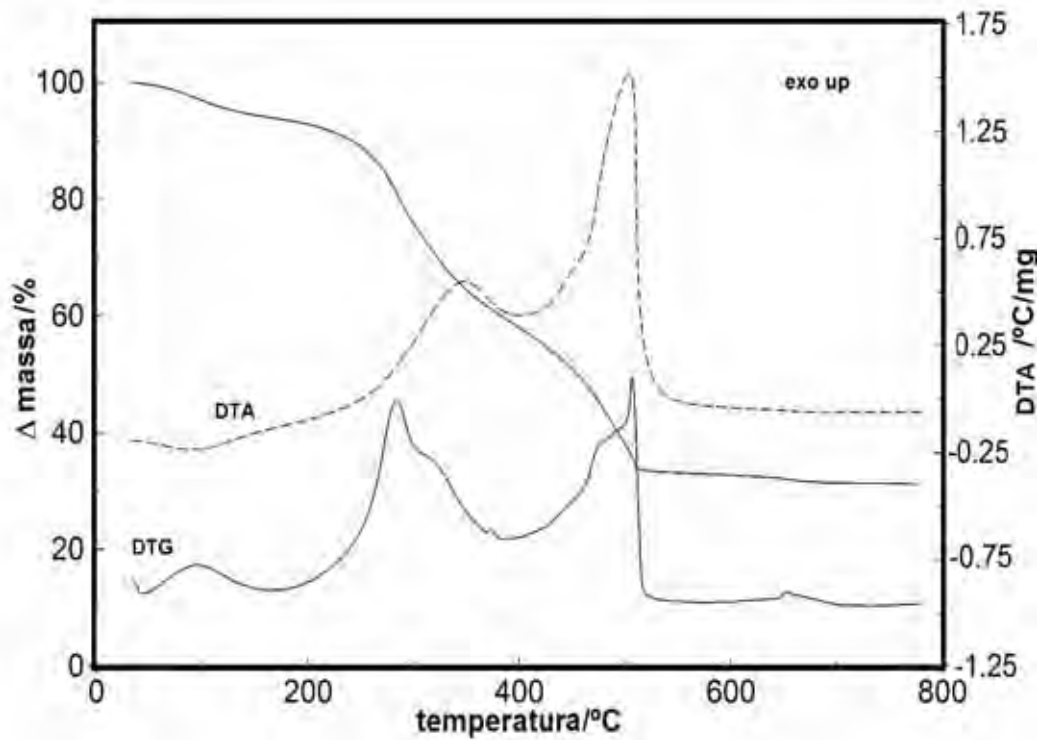


Figura 26: Curvas TG/DTG e DTA do lodo aeróbio, com massa de 9,974mg, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

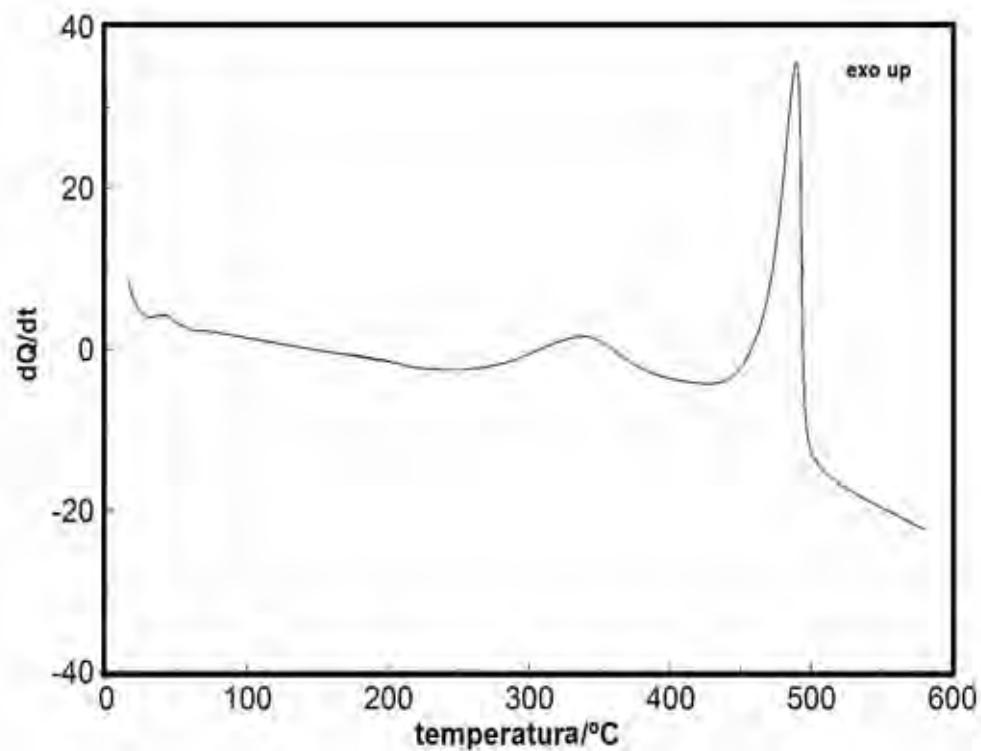


Figura 27: Curvas DSC do lodo aeróbio com massa em torno de 3mg em atmosfera de ar sintético, cadinho de alumínio sem tampa e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

5.5.2.1 Energia de ativação ($E_a/kJ mol^{-1}$) do composto aeróbio

As curvas TG/DTG do composto aeróbio em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico são apresentadas nas Figuras 28 e 29.

Para as curvas obtidas em ambas as atmosferas, como observado nas curvas TG/DTG, as mesmas apresentam uma etapa de desidratação entre a temperatura inicial e 170°C.

A primeira e segunda etapa de decomposição térmica, ocorrem entre 170-400°C, mas contudo, apresentam características distintas em ambas as atmosferas. Em nitrogênio, estas duas etapas são bem definidas, enquanto que, em gás carbônico, ambas as reações indicam a presença de reações sobrepostas. Adicionalmente, em atmosfera de gás carbônico observa-se que há mais uma perda de massa entre 400 à 600°C. Em ambas as análises houve a formação de resíduo carbonizado.

A variação da energia de ativação versus grau de conversão, para as etapas de desidratação e decomposição para ambas as atmosferas, são apresentadas nas Figuras 30 e 31, respectivamente.

A avaliação cinética para a etapa de desidratação deste composto foi feita no intervalo em torno de 35 e 150°C. É interessante notar que na imagem fornecida por SEM foi observado que o composto aeróbio possui um perfil morfológico heterogêneo. Assim, a avaliação da energia de ativação é um pouco mais alta para a análise em atmosfera de nitrogênio. Além do mais, houve uma pequena variação no perfil a partir de $\alpha - 0,75$ (grau de conversão). Este fato demonstra que a utilização de massa de amostra heterogênea causa desvio de comportamento na energia de ativação, o qual é atribuído a variação da condutividade térmica, gases liberados, etc.

Para a etapa de decomposição térmica, o comportamento cinético para a análise em atmosfera de nitrogênio não apresentou variação no grau de conversão. No entanto, em atmosfera de gás carbônico observa-se que a energia de ativação é mais alta que para a atmosfera de nitrogênio e que há variação no grau de conversão. Esta diferença foi atribuída a heterogeneidade da amostra a qual faz com que ocorra diferentes comportamento durante a decomposição térmica. A Figura 32 apresenta a sobreposição das duas curvas em análise em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico. Observando estas curvas, nota-se que há diferença entre elas em ambas as atmosferas.

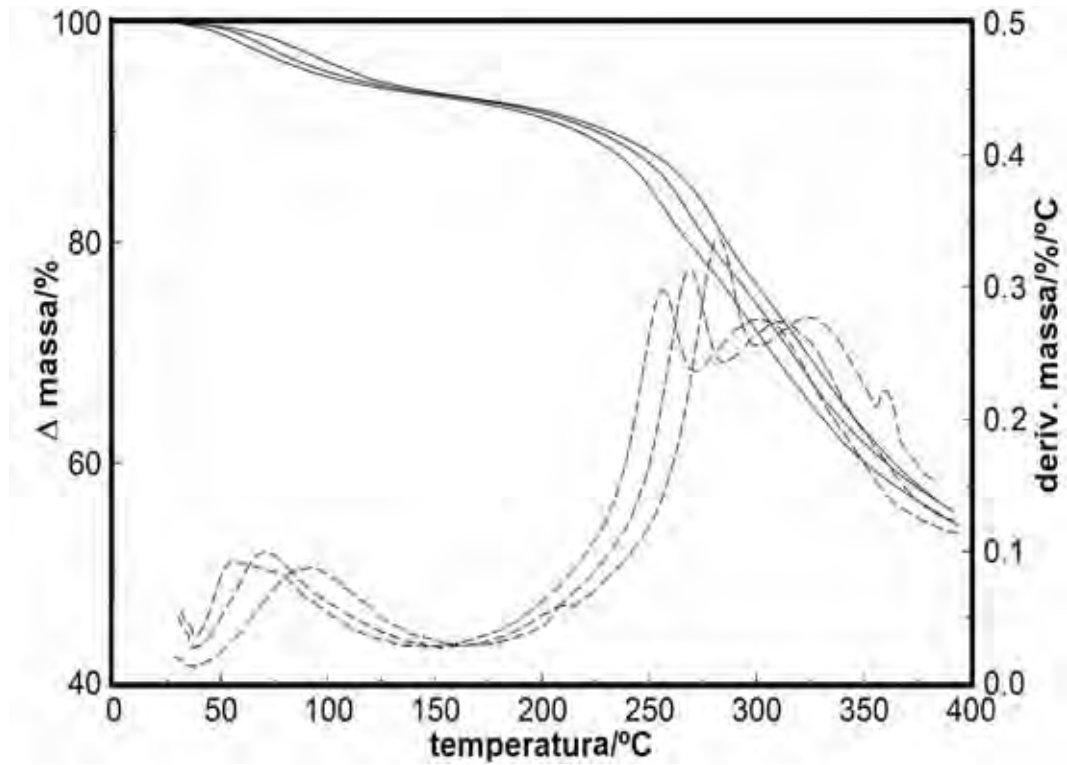


Figura 28: Curvas TG/DTG do lodo aeróbio, em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

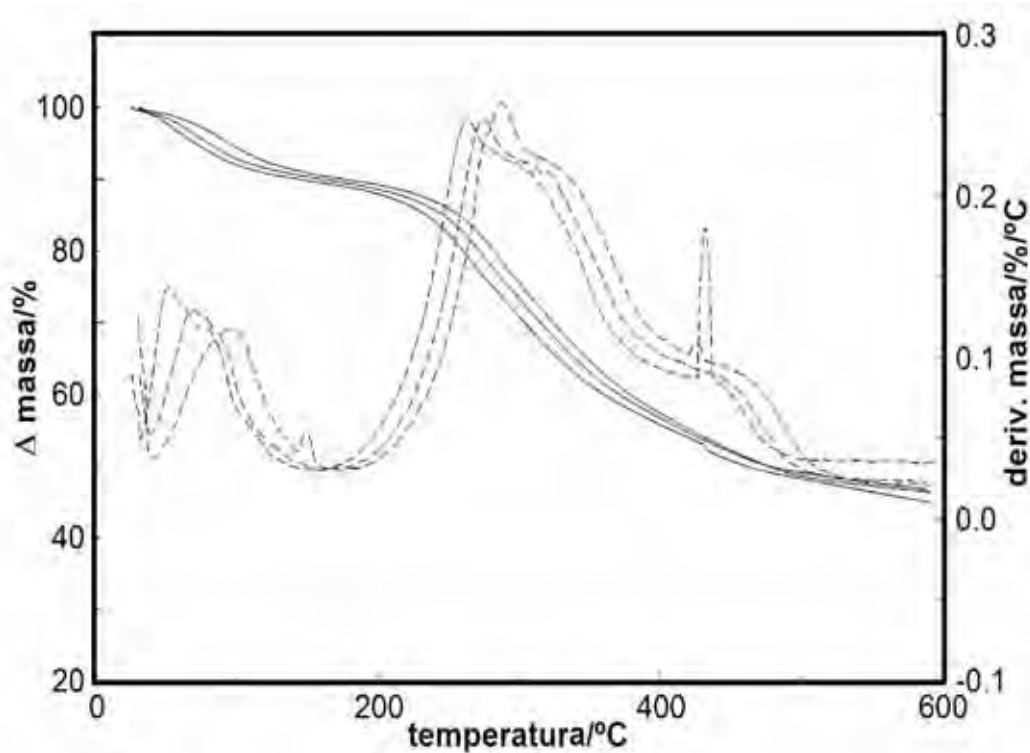


Figura 29: Curvas TG/DTG do lodo aeróbio, em atmosfera de gás carbônico com razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

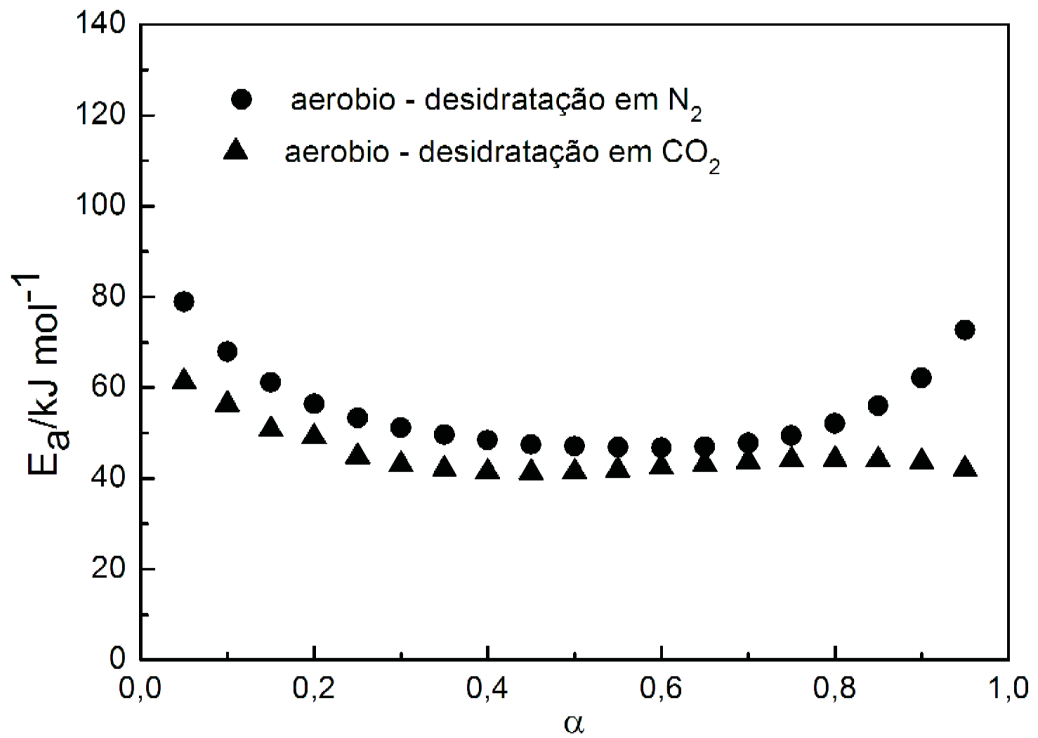


Figura 30: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da desidratação do composto aeróbio.

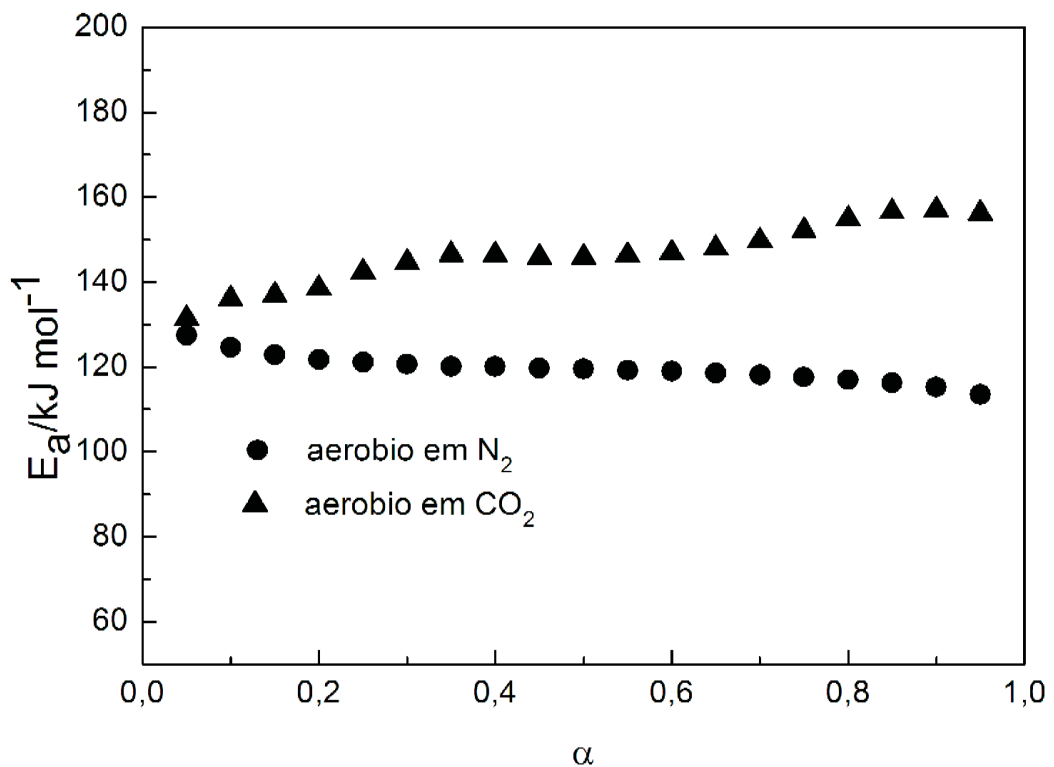


Figura 31: Variação da energia de ativação ($E_a/\text{kJ mol}^{-1}$) vs grau de conversão (α) da decomposição do composto aeróbio.

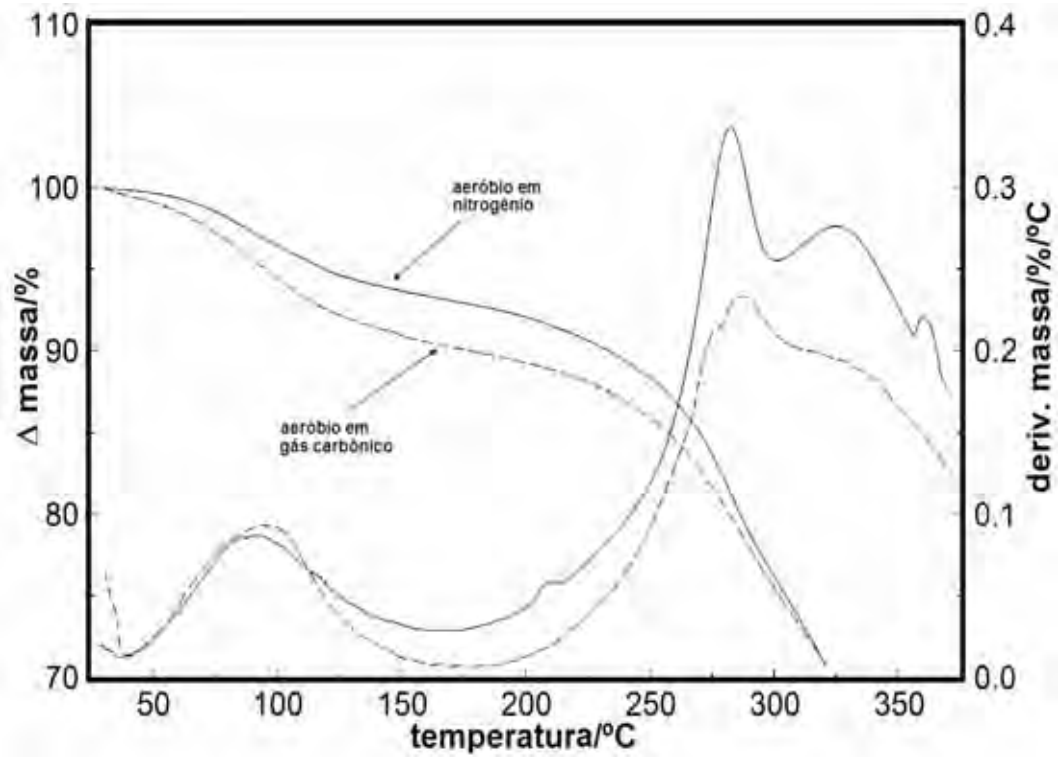


Figura 32: Curvas TG/DTG do lodo aeróbio, em atmosfera de gás carbônico e nitrogênio em razão de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em cadinho de alumínio e massa de amostra em torno de 10mg.

CAPITULO

CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através dos raios-X forneceram informações importantes sobre a composição matéria inorgânica das amostras. A quantificação desta matéria inorgânica foi possível devido às análises de espectrometria de absorção atômica. Os estudos termoanalíticos em atmosfera de nitrogênio e gás carbônico proporcionaram uma compreensão melhor do comportamento térmico da matéria orgânica. Portanto, os seguintes pontos foram relevantes neste trabalho:

- As imagens fornecidas por SEM mostraram que cada composto possui característica e morfologia própria;
- Os difratogramas de raios X mostraram que o composto aeróbio possui linhas de difração característica, enquanto o composto anaeróbio não possui linhas de difração. Contudo, após a calcinação do composto anaeróbio, obteve-se um resíduo inorgânico atribuído a aluminato tricálcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3$), quartzo (SiO_2) e hematita (Fe_2O_3).
- Os resultados obtidos pelas análises de absorção atômica mostraram que ambos os compostos apresentam quantidades significativas de zinco, ferro, chumbo e manganês, portanto o composto aeróbio apresentou uma quantidade superior de metais, quando comparado ao composto anaeróbio. Esta superioridade está associada ao tempo de retenção de cada processo.
- A etapa de desidratação do composto anaeróbio não apresentou variação significativa em ambas às atmosferas estudadas. No entanto, o composto aeróbio apresentou variações, mas não significativas que indicassem diferentes comportamentos em todo grau de conversão. Estes comportamentos na energia de ativação foram atribuídos as diferentes morfologias que os compostos apresentaram, como atestado pela SEM;
- A variação do comportamento cinético da decomposição, observado neste trabalho, foi associada as diferentes comportamentos durante a decomposição térmica, o quais por sua vez foram devido a diferença na morfologia, como apresentado pela SEM.
- Através da comparação das curvas TG das duas amostras, foi possível observar que a amostra de lodo anaeróbio apresenta maior quantidade de matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

[ASSALIN, M. R.](#); [ALMEIDA, E. D.](#); [DURAN, N.](#) Combined system of activated sludge and ozonation for the treatment of kraft E(1) Effluent. International Journal of Environmental Reserch and Public Health. v. 6, nº.3, p. 1145- 1154, 2009.

AZAROFF, L. V.; BUERGER, M. J. The powder method in X ray crystallography. New York: McGraw-Hill, p.342, 1958.

BERTELLI, L. G. A verdadeira História do Proálcool. O Estado de São Paulo, publicado em 16 de novembro de 2005. data de acesso em 08 de novembro de 2011. Disponível em <http://www2.senado.gov.br/bdsf/item/id/60823>.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357/2005: dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/praias/res_conama_357_05.pdf> acesso em 02 fev. 2008.

CAPANA, A. S. Caracterização e estudo do comportamento térmico de resíduo (lodo) proveniente de estações de tratamento de água e de esgotos do município de Araraquara-S.P. 2009. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Araraquara, 2010.

CAPELA, J. M. V.; RIBEIRO, C. A. Nonisothermal kinetic parameters estimated using nonlinear regression. J. Mathem. Chem. v. 45, p. 769-775, 2009.

CHANG, T. C.; [YOU, S. J.](#); [DAMODAR, R. A.](#); [CHEN, Y. Y.](#) Ultrasound pre-treatment step for performance enhancement in an aerobic sludge digestion process. Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers. v. 42, nº. 5, p. 801-808, 2011.

CHERNICHARO, C. A. de L. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios. Belo Horizonte: Segrac, v. 5, p. 245, 1997.

CNI - Confederação Nacional da Indústria. Tratamento de Vinhoto. Anais do 2º Encontro Nacional. CNI, Rio de Janeiro, 1982.

DANTAS, D. N. Uso da biomassa da cana de açúcar para geração de energia elétrica: análise energética, exergética, e ambiental para sistemas de cogeração em sucroalcooleiras no interior paulista. 2010. 127f. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, p. 227-250, 1980.

DELFINO, J. J.; ENDERSON, R. E. Comparative study outlines methods of analysis of total metal in sludge. *Water and Sewage Works*, v. 125, p. R-32-R48, 1978.

DRIESSEN, W.; TIELBAARD, M.; VEREIJKEN, T. Experience on Anaerobic Treatment of Distillery Effluent with the UASB Process. *Water Scien. Tech.* v. 30, p. 193-201, 1994.

DORNELLES, A. S.; RODRIGUES, S. Fermentação alcoólica de caldo de cana utilizando grãos de *kefir*. *Revista Ciência Agronômica*, v.37, n.3, p.386-390, 2006.

DRIESSEN, W.; HABETS, L.; SCHOUTEN, T.; GROENEVELD, N. New development in anaerobic reactor design for the treatment of industrial effluents. WISA Conference at Porth Elisabeth, South África. 20-23, May, 1996.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Meio Ambiente, uso agrícola do lodo de esgoto: aspectos legais. Jaguariúna, 2006.

GARCIA, J. L.; PATEL, B. K. C.; OLLIVIER, B. Taxonomic, phylogenetic, and ecological diversity of methanogenic Archae. *Anaerobe*. v.6, p. 205-226, 2000.

GUNASSELAN, V. N. Anaerobic digestion of biomass for methane production: a review. *Biomass and Bionergy*. v. 13, n. (1/2), p.83-114, 1997.

HEARLE, J. W. S.; SPARROW, J. T.; CROSS, P. M. The use of the scanning electron microscope. New York: Pergamon, p. 278, 1972.

HICKEY, R.; WU, W.; JONES, R.; VEIGA, M. C. The start-up, operation, monitoring and control of high-rate anaerobic treatment systems. *Water Science and Technology*. v. 24, p. 207-255, 1992.

HOBSON, P. N.; WHEATLEY, A.D. Anaerobic digestion: modern theory and practice. Elsevier Applied Science, p. 269, 1993.

KEYSE, R. J.; GARRAT-REED, A. J.; GOODHEW, P. J.; LORIMER, G. W. Introduction to scanning transmission electron microscopy. Oxford: Taylor and Francis, p. 114, 1997.

KELLEHER, B. P.; LEAHY, J. J.; HENIHAN, A. M.; O'DWYER, T.F.; SUTTON, D.;LEAHY, M.J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. *Bioresource Technology*. v.83, p. 27-36, 2002.

KHURSHEED, A.; [KAZMI, A.A.](#) Retrospective of ecological approaches to excess sludge reduction *WATER RESEARCH*. v. 45, nº.15, p. 4287-4310, 2011.

LI, X; [CHEN, H.](#); [HU, L.](#); [Yu, L.](#); [Chen, Y.](#); [Gu, G.](#). Pilot-Scale Waste Activated Sludge Alkaline Fermentation, Fermentation Liquid Separation, and Application of Fermentation Liquid To Improve Biological Nutrient Removal. 2011. *Environmental Science & Technology*. v. 45, nº. 5, p. 1834-1839, 2011.

LOPES, J. C.; RIBEIRO, L. G.; ARAÚJO, M.G.; BERALDO, M.R.B.S. Produção de alface com doses de lodo de esgoto. *Hort. Bras.* v. 23, p. 143-147, 2005.

LOURENÇO, R. V.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; FERTONANI, F. L. Thermal behavior of residues (sludge) originating from the sugarcane industry. *Journal Therm. Anal. Calorim.* DOI10.1007/s10973-011-1396-x.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Rev. Bras. Eng. Agríc. Amb.* v. 6, p. 303-313, 2002.

METCALF, A.; EDDY, M. S. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, p. 1819, 2003.

McCARTY, P. L.; MOSEY, F. E. Modelling of anaerobic digestion processes (a discussion of concepts). *Water Science and Technology*. v. 24, p.17-33, 1991.

NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Part B. 5nd ed. New York: John Wiley, p. 57-62, 1997.

NOGUEIRA, T.A.R; SAMPAIO, R.A; Ferreira C. S, Fonseca I. M. Produtividade de milho e de feijão consorciados adubados com diferentes formas de lodo de esgoto. *Rev. Biol. Ciên. Terra*. v. 6, p. 134-139, 2006.

NOGUEIRA, L. A. H. *Biodigestão a alternativa energética*. São Paulo: Nobel, p. 93, 1992.

OLIVEIRA, F. C; MATTIAZZO, M. E; MARCIANO, C.R; MORAES, S.O. Lixiviação de nitrato em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scien. Agríc.* v. 58, p. 58-171, 2001.

OTERO, M.; SÁNCHEZ, M. E.; GARCÍA, A. I.; MORÁN, A. Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the co-combustion of coal and sewage sludges. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 86, n. 2, p. 489-495, 2006.

OTERO, M.; CALVO, L. F.; GIL, M. V.; GARCIA, A. I.; MORAN, A. Effects of sewage sludge blending on the coal combustion: a thermogravimetric assessment. *Chemosphere*, v. 69, p. 1740-1750, 2007.

OTERO, M.; CALVO, L. F.; GIL, M. V.; GARCIA, A. I.; MORAN, A. Co-combustion of different sewage sludge and coal: a non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis, *Bioresource Technology*, n. 99, p. 6311-6319, 2008.

PINTO C. P. Tecnologia da digestão anaeróbia da vinhaça e desenvolvimento sustentável. Dissertação. 1999. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, São Paulo.

QIU, C. S.; JIA, X. Q.; WEN, J. P. Purification of high strength wastewater originating from bioethanol production with simultaneous biogas production. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. v. 27, nº. 11, p. 2711-2722, 2011.

SACHS, J. von; MEYER, U. R. Y. S..P.; FEITKENHAUER, H. New approach to control the methanogenic reactor of a two phase anaerobic digestion system. *Water Research*. v. 37, n. 5, p. 973-982, 2003.

SACOMANO FILHO, F. L.; KRIEGER FILHO, G. C. Fully Coupled Numerical Simulation of a Ethanol Turbulent Spray Flame with RANS. In: *Seventh Mediterranean Combustion Symposium, 2011, Chia Laguna - Cagliari. Seventh Mediterranean Combustion Symposium, 2011.*

SEGHEZZO, L.; ZEEMAN, G.; LIER, J. B.; HAMELERS, H. V. M.; LETTINGA, G. A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*. v. 65, p.175-190, 1998.

SILVA, O.; FISCHETTI, D. Etanol: a revolução verde e amarela / 1 ed.- São Paulo: Bizz Comunicação e Produções, 2008. ISBN 978-85-61163-01-3.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. In.: *Espectrometria no infravermelho*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. Cap. 3, p. 85-152, 1994.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of instrumental analysis. 5th ed. Sidney: Mc Graw Hill, p. 847, 1998.

SMITH, B. *Infrared Spectral Interpretation: a systematic approach*. London: CRC Press, p.265, 1999.

SOCRATES, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies: tables and carts*. 2nd ed. Chichester: Wiley, p. 249, 1997.

SOLERA, R.; ROMERO, L. I.; SALES, D. The evolution of microorganisms in a thermophilic anaerobic reactor. In: LATIN AMERICAN WORKSHOP AND SYMPOSIUM ON ANAEROBIC DIGESTION, VII, 2002, México: Mérida. ANAIS... Mérida: UNAM, p. 29-34, 2002.

SOUZA, J. L.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO C. A.; CAPELA J. M. V. Kinetics study of crystallization of PHB in presence of hydrociacids. J. Therm. Anal. Cal. v. 97, p. 525-528, 2009.

SOUZA, M. E. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. Revista DAE. v. 44, p. 88-94, 1984.

VEEKEN, A., HAMELERS, B. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. Bioresource Technology. v. 69, p. 249-254, 1999.

VERSTRAETE, W. B. D; PENA, M; LETTINGA, G; LENS, P. Anaerobic bioprocessing of organic wastes. World J. Microb. Biotech. v. 12, p. 221-238, 1996.

VIÑAS, M.; MARTINEZ, J.; BASELLI, B. Advantagens of an anaerobic reactor for TMP wastewater with separated acidogenic and methanogenic stages. Environmental Technology. v. 14, p. 995-1000, 1993.

VON SPERLING, M. Determinação da taxa de decaimento bacteriano em lagoas de estabilização em função das relações geométricas da lagoa. In: SIMPÓSIO ÍTALO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 3, 1996. Gramado. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 1996. (disquete).

VON SPERLING, M. Lagoas de estabilização. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 1996.

WENDLANDT, W. W. Thermal analysis. 3th ed. New York: John Wiley, p. 817, 1986.